N° d'ordre 256 Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude BOURCET

Licencié ès Sciences

DÉTERMINATION DES RENDEMENTS QUANTIQUES DE LUMINESCENCE ET ÉTUDE DES MÉCANISMES DE TRANSFERT D'ÉNERGIE ENTRE LES IONS Ce^{3+} et Tb^{3+} DANS LES COMPOSÉS $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$

Soutenue le 9 Juillet 1974, devant la Commission d'examen

MM. J. JANIN	Président
D. CURIE	Examinateurs
J. LORIERS	
Mme F. GAUME	
M. M. DAILLER	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1974

N° d'ordre 256 Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude BOURCET

Licencié ès Sciences

DÉTERMINATION DES RENDEMENTS QUANTIQUES DE LUMINESCENCE ET ÉTUDE DES MÉCANISMES DE TRANSFERT D'ÉNERGIE ENTRE LES IONS Ce^{3+} et Tb^{3+} DANS LES COMPOSÉS $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$

Soutenue le 9 Juillet 1974, devant la Commission d'examen

MM. J. JANIN	Président
D. CURIE	Examinateurs
J. LORIERS	
Mme F. GAUME	
M. M. DAILLER	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON 1

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice - Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice - Président : Mr P. PONCET, Maître-assistant

Troisième Vice - Président : Mr C. BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U. E. R.)

U. E. R. médicale GRANGE-BLANCHE : Mr le Pr D. GERMAIN

U. E. R. médicale ALEXIS-CARREL : Mr le Pr C. GIROD

U. E. R. médicale LYON-NORD : Mr le Pr J. P GARIN

U. E. R. médicale SUD-OUEST : Mr le Pr J. ROBERT

U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques : Mr le Pr M. CARRAZ

U. E. R. des Techniques de Réadaptation : Mr A. MORGON, Maître de Conférences

U. E. R. de Biologie Humaine : Mr le Pr J. C. CZYBA

U. E. R. d'Education Physique et Sportive : Mr A. MILLON, Professeur d'E. P. S.

U. E. R. des Sciences Odontologiques : Mr le Dr R. VINCENT

U. E. R. de Mathématiques : Mr le Pr G. MAURY

U. E. R. de Physique : Mr le Pr R. UZAN

U. E. R. de Chimie et Biochimie : Mr le Pr J. HUET

U. E. R. des Sciences de la Nature : Mr le Pr J. BRUN

U. E. R. des Sciences Physiologiques : Mr R. FONTANGES, Maître de Conférences

U. E. R. de Physique nucléaire : Mr le Pr A. SARAZIN

U. E. R. de Mécanique : Mr le Pr J. MATHIEU

Observatoire de LYON : Mr le Pr J. H. BIGAY

I. U. T. 1 : Mr le Pr B. POUYET

I. U. T. 2 : Mr J. GALLET, Directeur E. N. S. A. M.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON 1

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice - Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice - Président : Mr P. PONCET, Maître-assistant

Troisième Vice - Président : Mr C. BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : Mr le Pr D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : Mr le Pr C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : Mr le Pr J.P GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : Mr le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : Mr le Pr M. CARRAZ

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : Mr A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : Mr le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : Mr A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : Mr le Dr R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : Mr le Pr G. MAURY

U.E.R. de Physique : Mr le Pr R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : Mr le Pr J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : Mr le Pr J. BRUN

U.E.R. des Sciences Physiologiques : Mr R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique nucléaire : Mr le Pr A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : Mr le Pr J. MATHIEU

Observatoire de LYON : Mr le Pr J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : Mr le Pr B. POUYET

I.U.T. 2 : Mr J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A MONIQUE

A GERALDINE

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université Claude-Bernard, Lyon I.

Je voudrais, tout d'abord, exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et à qui je dois ma formation de chercheur. Je lui suis reconnaissant des conseils qu'il m'a prodigués au cours de la réalisation de ce travail qui a été fait sous sa direction et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Je le remercie de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je veux remercier particulièrement Madame GAUME - MAHN, Directeur de recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à mes travaux. L'appui que j'ai toujours trouvé auprès d'elle a été pour moi le plus grand des encouragements.

Je tiens également à exprimer mes sentiments de très vive gratitude à Monsieur le Professeur F.K. FONG de l'Université de PURDUE, Indiana, U.S.A, qui m'a fait l'honneur de m'accueillir au sein de son équipe de recherche et a participé étroitement à ce travail.

Monsieur le Professeur D. CURIE, Directeur du Laboratoire de Luminescence 1 de l'Université Paris 6, a bien voulu faire partie du jury. Je l'en remercie vivement.

Je désire également remercier Monsieur J. LORIERS, Directeur du Laboratoire des terres rares du C.N.R.S. de Bellevue pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à mes recherches en acceptant de me fournir les phosphates de terres rares qui m'étaient nécessaires et pour l'extrême bienveillance avec laquelle il a accepté de juger ce travail. Mes remerciements vont aussi envers ses collaborateurs, et en particulier Monsieur J.P. DENIS, pour la préparation des échantillons.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur M. DAILLER, Professeur à l'I. U. T. 2 de Lyon d'avoir bien voulu accepter de participer à mon jury d'Examen.

Je tiens à associer à mes remerciements Monsieur SAINT PAUL, Président de la Commission des Bourses de l'O. T. A. N. pour la confiance que m'a témoignée cet organisme en m'accordant une aide financière lors de mon séjour à Purdue.

Que tous mes camarades du laboratoire avec lesquels j'ai eu le plaisir de collaborer, trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie particulièrement Messieurs J. GRAFMEYER et J. SERIOT. Je remercie Monsieur M. GUIDONI pour la réalisation du fluorimètre de hautes performances et pour les mesures qu'il a effectuées.

Enfin, que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et en particulier Madame MONTEIL trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

Les phénomènes de transfert d'énergie dans les composés luminescents ont fait l'objet de nombreux travaux, notamment au cours de ces dernières années [1 - 4]. La théorie de base des transferts a été établie par Th. FÖRSTER [1]. Les calculs de FÖRSTER ont été repris et développés par DEXTER [2] qui a étudié respectivement les interactions électriques "dipole - dipole" (D. D.) "dipole - quadripole" (D. Q.) et "quadripole - quadripole" (Q. Q.). Plus récemment INOKUTI et HIRAYAMA [3] ont développé la théorie des interactions d'échange.

Notre travail a porté, d'une part sur la détermination des rendements quantiques des émissions des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les phosphates répondant à la formule générale $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$, d'autre part sur le transfert de l'énergie d'excitation, observé entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans ces composés. Ce transfert d'énergie avait été signalé par de nombreux auteurs [5 - 10], mais aucune analyse du mécanisme n'avait eu lieu. On a donc entrepris une étude systématique des différents paramètres intervenant dans la cinétique de transfert, dans le but d'apporter une contribution à la connaissance des interactions existant entre les deux ions.

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur des composés polycristallins, déposés par sédimentation à partir d'une suspension dans l'alcool éthylique.

Le plan d'étude qui a été adopté est le suivant :

Dans la première partie de ce mémoire, après un bref rappel sur les produits étudiés, on donne une description détaillée de la

méthode expérimentale utilisée pour la mesure des rendements quantiques de luminescence, sous excitation par des radiations ultraviolettes de longueurs d'onde comprises entre 860 et 2900 Å.

Dans la deuxième partie, on a rassemblé les résultats expérimentaux concernant l'évolution, avec la température et avec les concentrations de cérium et de terbium, des spectres d'émission et des spectres d'excitation, ainsi que les variations des constantes de déclin de luminescence pour les principales transitions radiatives observées dans ces ions.

On rappelle dans la troisième partie, les différentes études théoriques effectuées jusquà ces dernières années sur les mécanismes de transfert d'énergie.

Enfin, la dernière partie est consacrée aux mécanismes qui interviennent dans le transfert d'énergie d'excitation d'un ion Ce^{3+} à un ion Tb^{3+} dans les composés $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$.

PREMIERE PARTIE

METHODES DE MESURE DES RENDEMENTS QUANTIQUES DE LUMINESCENCE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

1 - 1. ECHANTILLONS ETUDIES.

1 - 1 - 1. Préparation.

Les phosphates de lanthane activés au cérium et au terbium ont été préparés au Laboratoire des Terres Rares à Bellevue.

La méthode employée était celle de la coprécipitation partielle[10] qui consiste à faire réagir de l'oxalate de lanthanide avec du phosphate d'ammonium diammonique.

1 - 1 - 2. Structure cristallographique.

Les orthophosphates étudiés présentent la forme monoclinique isomorphe à celle de la monazite. La maille élémentaire contient quatre molécules de $LaPO_4$, le cation étant entouré de huit atomes d'oxygène (site de symètrie C_1). Lorsqu'un ion lanthane est pris comme référence, on peut voir sur la figure 1 que les ions lanthanides les plus proches sont au nombre de quatre, et que leur distance avec l'ion référentiel est d'environ 4 Å. (Ces quatre ions sont ceux représentés par des cercles hachurés, le référentiel étant l'ion marqué en noir). Si l'on s'éloigne encore de l'ion de référence on trouve ensuite à une distance de celui-ci voisine de 6 Å, douze autres ions lanthanides.

1 - 2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

1 - 2 - 1. Mesure des rendements quantiques sous excitation par des radiations de longueurs d'onde comprises entre 860 Å et 2900 Å.

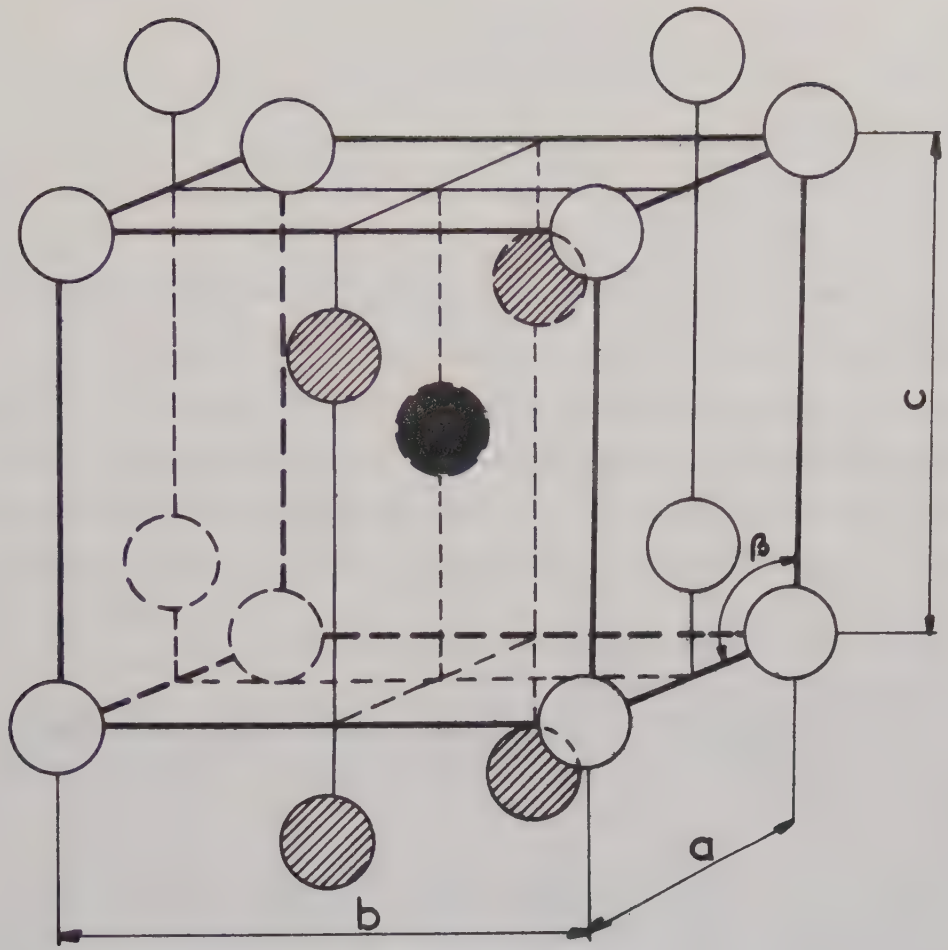
1) Définition des rendements.

Le rendement quantique de fluorescence est défini par le rapport du nombre des photons émis par la substance luminescente pendant l'excitation au nombre des photons excitateurs absorbés. Toutefois comme une partie du rayonnement émis par les grains est elle-même absorbée à l'intérieur de la couche et ne peut être enregistrée par le récepteur photoélectrique utilisé pour la mesure, il y a lieu de distinguer le rendement quantique vrai $\eta_{\lambda v}$, qui tient compte de cette fraction de l'émission autoabsorbée, du rendement quantique η_λ que l'on déduit directement du photocourant mesuré. Dans ces deux symboles, λ représente la longueur d'onde du rayonnement excitateur. En réalité, la détermination de η_λ s'effectue par l'intermédiaire d'une autre quantité, qui est le rapport du nombre des photons de fluorescence au nombre de photons excitateurs incidents ; aussi introduira-t-on dans le calcul ce dernier rapport η'_λ sous le nom de rendement quantique apparent.

2) Principe de la mesure /11 -13/.

On compare pour chaque radiation excitatrice le rendement quantique apparent du produit à étudier $\eta'_{\lambda p}$ à celui du salicylate de sodium $\eta'_{\lambda s}$ pris comme substance de référence. Les indices p et s servent à distinguer les mesures relatives au produit (p) de celles effectuées sur le salicylate (s).

Si I_p et I_s représentent respectivement les photocourants débités par le récepteur lorsque les deux échantillons sont



$a \cong 6{,}8$ Å

$b \cong 7$ Å

$c \cong 6{,}4$ Å

$\beta \cong 103°$

Figure 1 : Structure cristalline (monoclinique) de $LaPO_4$.

soumis au même flux excitateur de longueur d'onde λ, on peut écrire :

$$I_p = n_\lambda \quad \eta'_{\lambda p} \; k_p \; K_p \qquad 1.1$$

$$I_s = n_\lambda \quad \eta'_{\lambda s} \; k_s \; K_s \qquad 1.2$$

Dans ces relations n_λ désigne le nombre de photons incidents par unité de temps, k_p et k_s représentent le rapport des nombres de photons de fluorescence reçus par le photomultiplicateur, au nombre total de photons émis par la couche, pour chacun des échantillons (produit étudié et salicylate de sodium). Les coefficients K_p et K_s désignent les photocourants correspondants pour un flux égal à un photon par seconde.

On déduit des expressions précédentes la relation :

$$\frac{\eta'_{\lambda p}}{\eta'_{\lambda s}} = \frac{I_p}{I_s} \quad \frac{k_s}{k_p} \quad \frac{K_s}{K_p} \qquad 1.3$$

Cette expression ne tient pas compte du rayonnement ultraviolet diffusé par la poudre. Puisque le rendement quantique est égal au rapport du nombre de photons émis par la substance pendant l'excitation au nombre de photons excitateurs absorbés, on peut écrire :

$$\eta_\lambda = \frac{\eta'_\lambda}{1 - \rho_\lambda} \qquad 1.4$$

Enfin pour obtenir la valeur vraie du rendement quantique du centre luminogène, il faut tenir compte de la fraction du rayonnement émis par la couche, qui est réabsorbée par cette dernière. BRIL et

KLASENS[14] ont montré que le rendement quantique vrai $\eta_{\lambda v}$ est relié au rendement quantique η_{λ} par la relation :

$$\eta_{\lambda v} = \frac{2\,\eta_{\lambda}}{1 + R_{\infty}} \quad , \qquad 1.5$$

dans laquelle R_{∞} désigne le facteur de réflexion d'une couche très épaisse du produit pour son émission de luminescence. Les relations 1.3 , 1.4 et 1.5 conduisent finalement à l'expression :

$$\frac{\eta_{\lambda vp}}{\eta_{\lambda vs}} = \frac{I_p}{I_s}\ \frac{K_s}{K_s}\ \frac{k_s}{k_p}\ \frac{1 - \rho_{\lambda s}}{1 - \rho_{\lambda p}}\ \frac{1 + R_{\infty s}}{1 + R_{\infty p}} \quad , \qquad 1.6$$

qui permet de déterminer les rendements quantiques vrais. On a montré[13] que les coefficients k_s et k_p étaient sensiblement égaux ; aussi considèrera-t-on dans la suite que le rapport k_s/k_p est égal à l'unité.

Dans les calculs précédents on n'a pas tenu compte du fait que le spectre de luminescence du composé étudié peut présenter plusieurs bandes. Dans le cas le plus favorable où il n'existe qu'une seule bande d'émission, l'expression 1.6 permet effectivement de déterminer le rendement quantique vrai du centre. Par contre, lorsque le spectre de luminescence présente plusieurs bandes dues à des centres émetteurs différents, il n'est pas possible de connaître le nombre de photons absorbés dans cha cun d'eux. On ne peut alors mesurer le rendement intrinsèque de chaque centre, et dans ces conditions c'est une valeur globale du rendement que l'on a déterminée.

3) Mesure des rapports $I_{\lambda p}/I_{\lambda s}$.

Le dispositif expérimental comporte : (figure 2)

a) La source de rayonnement constituée d'un tube à hydrogène sans fenêtre alimenté par un courant d'hydrogène parfaitement stable, fabriqué par les Etablissements BEAUDOUIN. La constance du débit et celle de la pression à l'intérieur de la chambre sont assurées en faisant subir au gaz des détentes contrôlées, au moyen d'un double détendeur à piston et d'une vanne à aiguille. Un manomètre de grande précision est fixé en aval du deuxième étage du détendeur. La lampe à hydrogène est disposée devant la fente d'entrée d'un monochromateur dans le vide. Grâce à un dispositif de pompage différentiel, l'hydrogène est évacué avant de pénétrer à l'intérieur de l'enceinte du monochromateur.

b) Un monochromateur dans le vide Vodar Romand MVR100 des Etablissements BEAUDOUIN, dont l'organe dispersif est un réseau concave de un mètre de rayon, à revêtement de platine et portant 1200 traits par millimètre, avec blaze à 800 Å.

c) Une chambre de mesure à la température ambiante contenant le produit à étudier (figure 3). La partie postérieure de la cellule porte une ouverture circulaire fermée par un panneau mobile (1) et par laquelle on introduit le support de poudre (2). Ce dernier, qui comporte deux disques disposés parallèlement et solidaires l'un de l'autre, est monté sur un axe vertical (3) qui traverse la paroi de la cellule par l'intermédiaire d'un passage tournant muni de deux joints toriques. On dépose sur l'un des disques l'échantillon à étudier et sur l'autre, le produit de référence. Une rotation de 180° du support permet de les substituer exactement l'un à l'autre et de comparer les intensités des deux émissions pour chaque radiation excitatrice. L'échantillon est irradié normalement et le rayonnement de luminescence est recueilli par un conduit de lumière constitué d'un cylindre de silice "suprasil" (4), dont l'axe fait un angle de 45° avec celui

du faisceau ultraviolet incident. Le récepteur placé en arrière du conduit de lumière dans le logement (5) est un photomultiplicateur EMI 9558 B. La cellule de mesure est munie, en outre, d'un dispositif permettant d'introduire devant la fente du monochromateur un séparateur d'ordres (6). La chambre d'expérience est évacuée par un groupe de pompage spécial fixé au-dessous de la tubulure (7).

La chambre de mesure précédente peut être remplacée par un cryostat porte-échantillon à température variable entre 77 et 400 K, fabriqué par les Etablissements MERIC, mais dont on a pris soin de remplacer les fenêtres de silice par des fenêtres en fluorure de lithium. Dans ce dernier cas, compte-tenu de la courbe de transmission des fenêtres, le domaine spectral utilisable se trouve alors limité du côté des basses longueurs d'onde à 1215 Å.

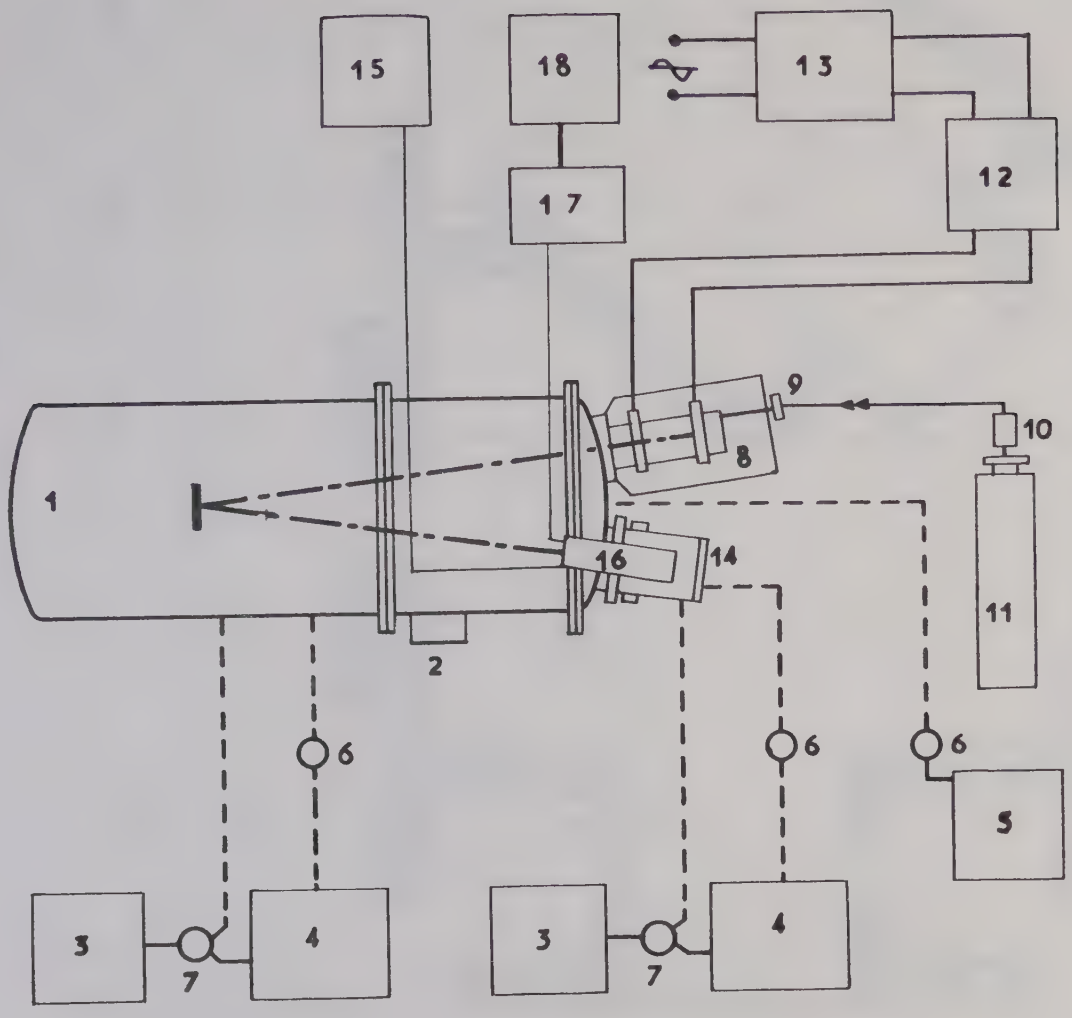
4) Mesure des coefficients K.

Si l'on désigne par Φ_λ le flux spectral énergétique émis par la couche, le nombre total de photons de fluorescence est proportionnel à $\int \Phi_\lambda \lambda \, d\lambda$. L'intensité du photocourant correspondant a pour valeur $\int i_\lambda \Phi_\lambda \, d\lambda$, où i_λ représente l'intensité du photocourant par unité d'énergie reçue pour un rayonnement de longueur d'onde λ.

Le coefficient K a dans ces conditions, pour valeur, à une constante près :

$$K = \frac{\int i_\lambda \Phi_\lambda \, d\lambda}{\int \Phi_\lambda \lambda \, d\lambda} \qquad 1.7$$

La distribution spectrale énergétique de la luminescence sous excitation par l'ultraviolet court a été déterminée au moyen d'un monochro-



1 Monochromateur
2 Entrainement du réseau
3 Pompes primaires des groupes de pompages
4 Pompes secondaires
5 Pompe étanche
6 Vannes des circuits de pompage
7 Vannes à trois voies

8 Lampe à hydrogène
9 Vanne à aiguille
10 Double détendeur
11 Bouteille d'hydrogène
12 Alimentation de la lampe
13 Stabilisateur de tension

14 Cellule de mesure
15 Alimentation stabilisée ALS 302
16 Photomultiplicateur
17 Picoampèremètre
18 Galvanomètre enregistreur

Fig: 2 Schéma général du monochromateur MVR 100

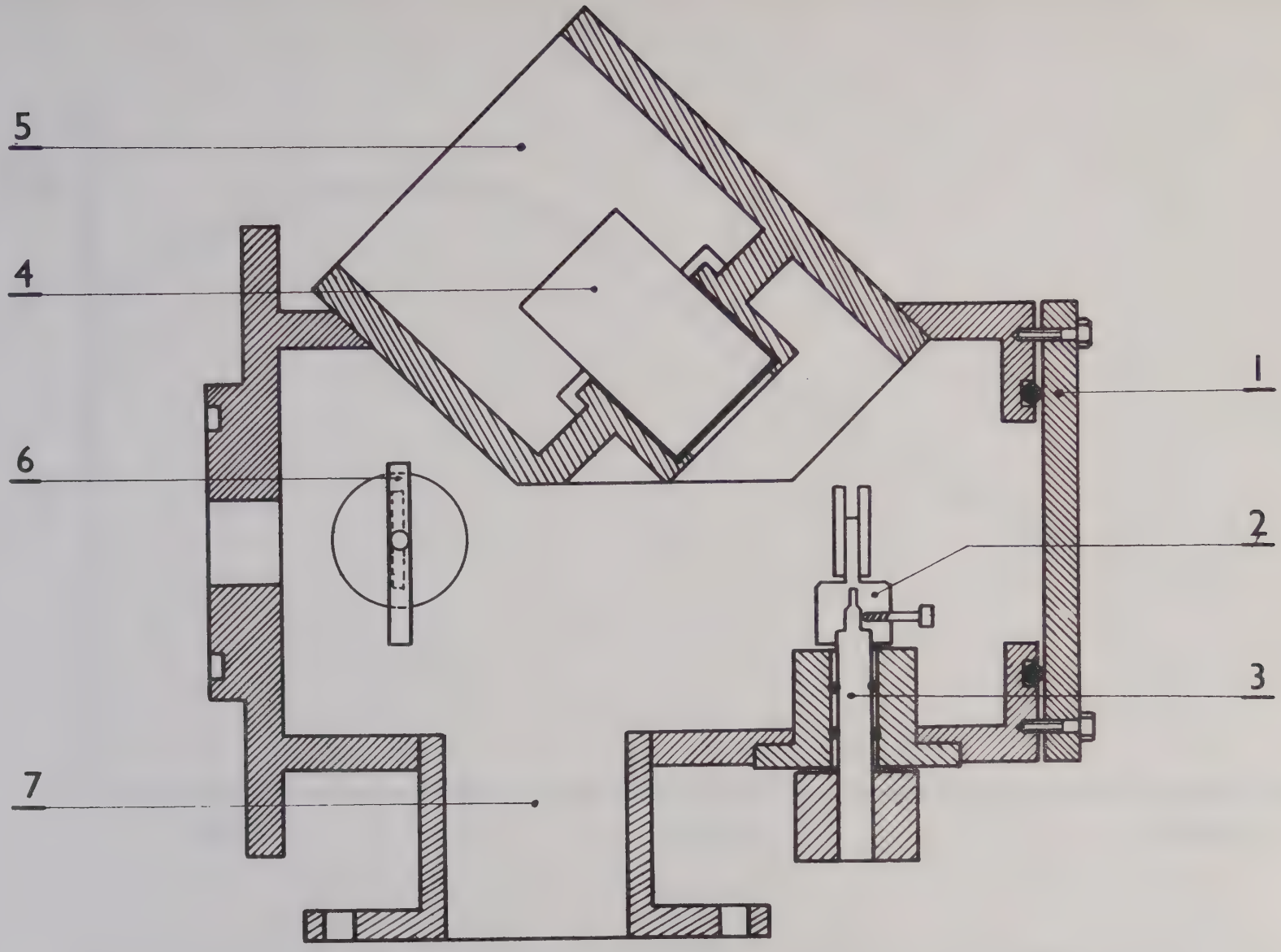


Figure 3 : Chambre de mesure à la température ambiante.(1) panneau mobile, (2) support de poudre, (3) passage sous vide, (4) conduit de lumière, (5) logement du photomultiplicateur, (6) séparateur d'ordre, (7) orifice de pompage.

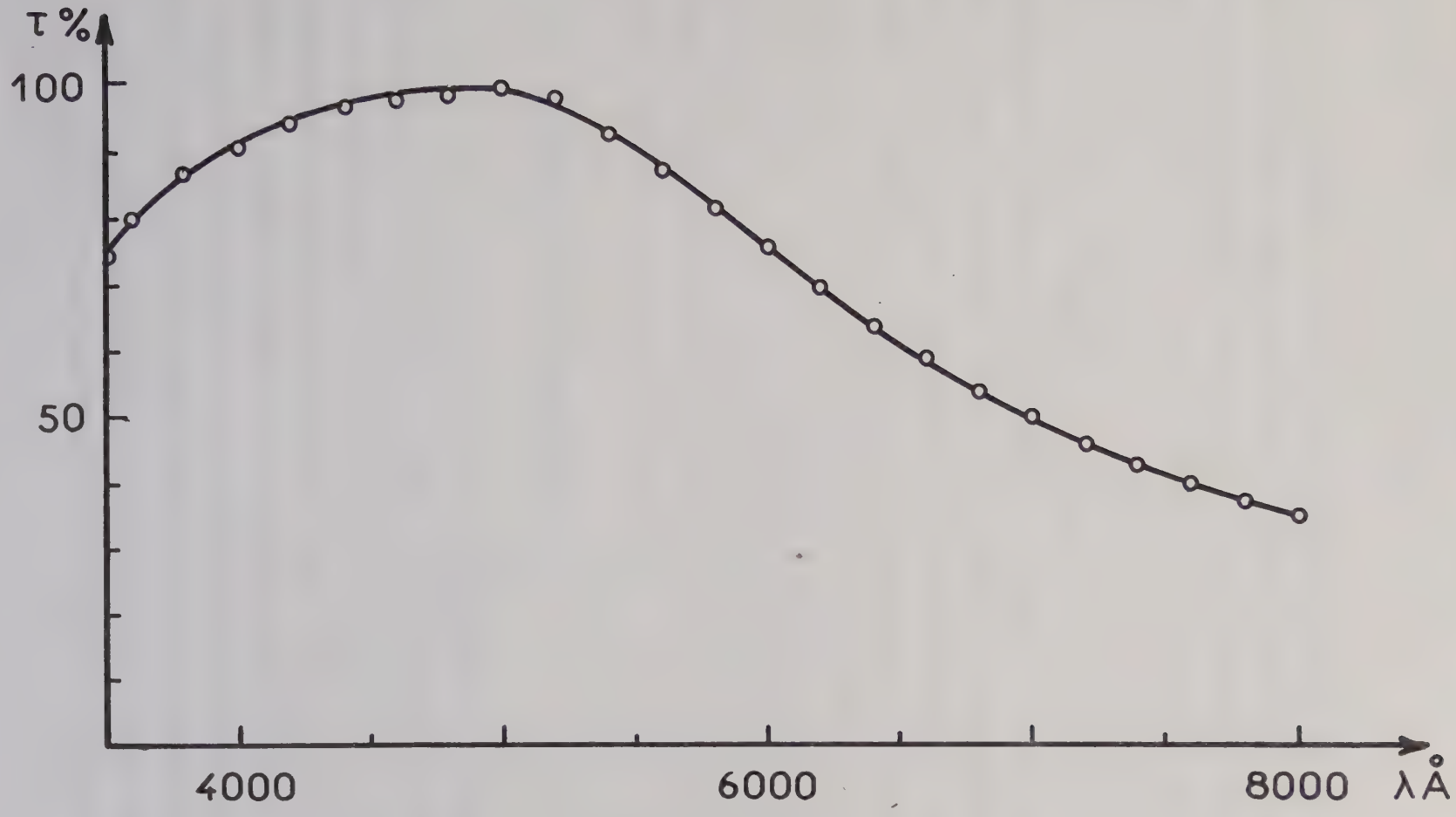


Fig.4

Transmission du monochromateur BAUSH & LOMB. Maximum ramené à 100 %.

mateur à réseau BAUSCH et LOMB de faible dispersion, dont la transmission avait été préalablement étudiée (figure 4).

Ce monochromateur était disposé devant le photomultiplicateur à la sortie de la cellule de mesure (figure 5). Comme l'intensité du photocourant pour la bande spectrale λ, $\lambda + d\lambda$ émise par la couche est égale à $i_\lambda \Phi_\lambda d\lambda$, on peut, connaissant i_λ, déduire des intensités des photocourants mesurés, les valeurs de $\Phi_\lambda d\lambda$ et par suite celles de $\lambda \Phi_\lambda d\lambda$. Les intégrales intervenant dans l'expression de K sont calculées par la méthode de SIMPSON. Lorsque l'excitation avait lieu dans le proche ultraviolet ($2200 < \lambda < 3000$ Å), les spectres d'émission ont été enregistrés au moyen d'un monochromateur LERES à réseau, associé à un photomultiplicateur EMI 6256 S. L'échantillon était disposé dans le cryostat à température variable MERIC, la source d'excitation étant alors un tube à hydrogène de grande puissance construit au laboratoire[16 - 17]. A l'aide d'un monochromateur à optique de quartz on isolait dans le rayonnement de la lampe une bande excitatrice de largeur relativement faible (50 Å environ).

5) Mesure des coefficients k.

La poudre à étudier était disposée sur un support au centre d'une couronne en duraluminium (figure 6) sur laquelle pouvait se déplacer un photomultiplicateur RCA 1 P 28. L'énergie excitatrice incidente dont la longueur d'onde était sélectionnée au moyen d'un monochromateur BAUSCH et LOMB tombait sur la couche sous l'incidence normale. Le dispositif présentant ainsi une symètrie de révolution, une mesure effectuée dans le plan horizontal défini par l'axe du faisceau incident et celui du récepteur était suffisante pour connaître la forme de l'indicatrice d'émission donc pour vérifier si l'émission répondait à la loi de LAMBERT.

6) Détermination du facteur spectral de réflexion ρ_λ.

On intercalait entre la poudre et le conduit de lumière un disque de terphane recouvert d'une couche mince de salicylate de sodium. Le terphane avait été choisi, car il absorbe l'ultraviolet de longueur d'onde inférieure à 3100 Å, et que sa fluorescence propre est négligeable devant celle du salicylate de sodium.

Dans une première opération, la face du disque enduite de salicylate était orientée du côté de la poudre fluorescente (figure 7a). Le flux total reçu par la photocathode comprenait alors, la fraction du flux émis par la poudre que transmettait l'écran de terphane et aussi le rayonnement de fluorescence du film de salicylate excité par l'ultraviolet réfléchi par la poudre. A ce flux correspondait le photocourant $I_{1\lambda}$. On retournait ensuite le disque de terphane (figure 7b) ; le photocourant $I_{2\lambda}$ mesuré dans ces conditions était alors dû uniquement à la fraction du flux émis par la couche et que le disque transmettait. D'où :

$$I_{1\lambda} - I_{2\lambda} = n_\lambda \rho_{\lambda p} k_{pd} K_s \alpha_{\lambda s} \qquad 1.8$$

Dans cette relation, k_{pd} est un facteur analogue à k_p défini précédemment mais relatif au flux ultraviolet diffusé par la poudre et $\alpha_{\lambda s}$ désigne le rapport du nombre de photons émis par le film de salicylate qui pénètrent dans le circuit de lumière au nombre de photons ultraviolets incidents.

Les deux opérations précédentes étaient répétées en remplaçant la poudre étudiée par une couche de salicylate de sodium. La différence des intensités était alors :

$$I'_{1\lambda} - I'_{2\lambda} = n_\lambda \rho_{\lambda s} k_{sd} K_s \alpha_{\lambda s} \qquad 1.9$$

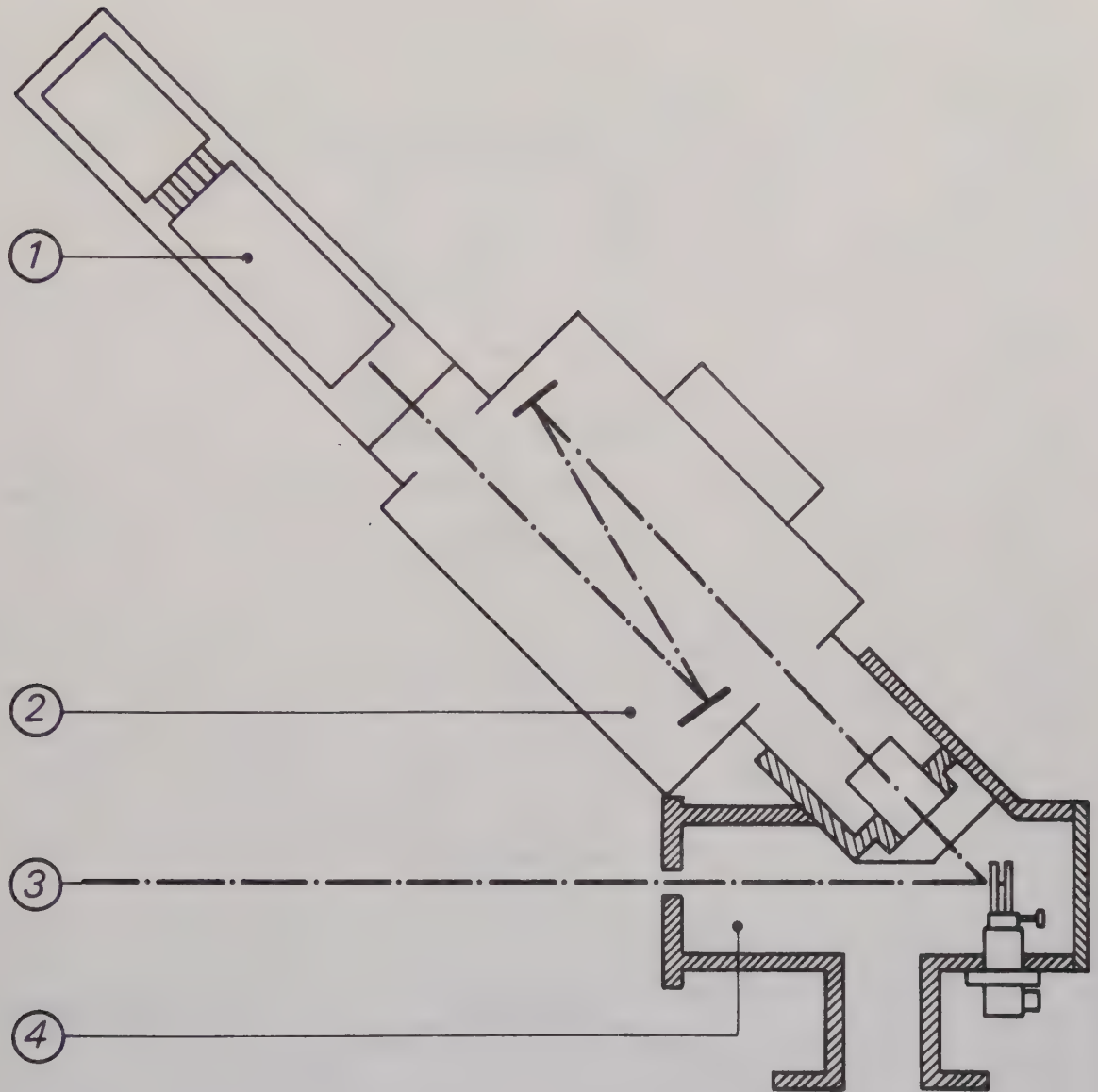


Figure 5 : Montage pour l'étude des spectres d'émission sous excitation ultraviolette de longueurs d'onde inférieures à 1800 Å. (1) photo-multiplicateur EMI 9558 B, (2) monochromateur Bausch et Lomb, (3) ultraviolet incident, (4) chambre de mesure.

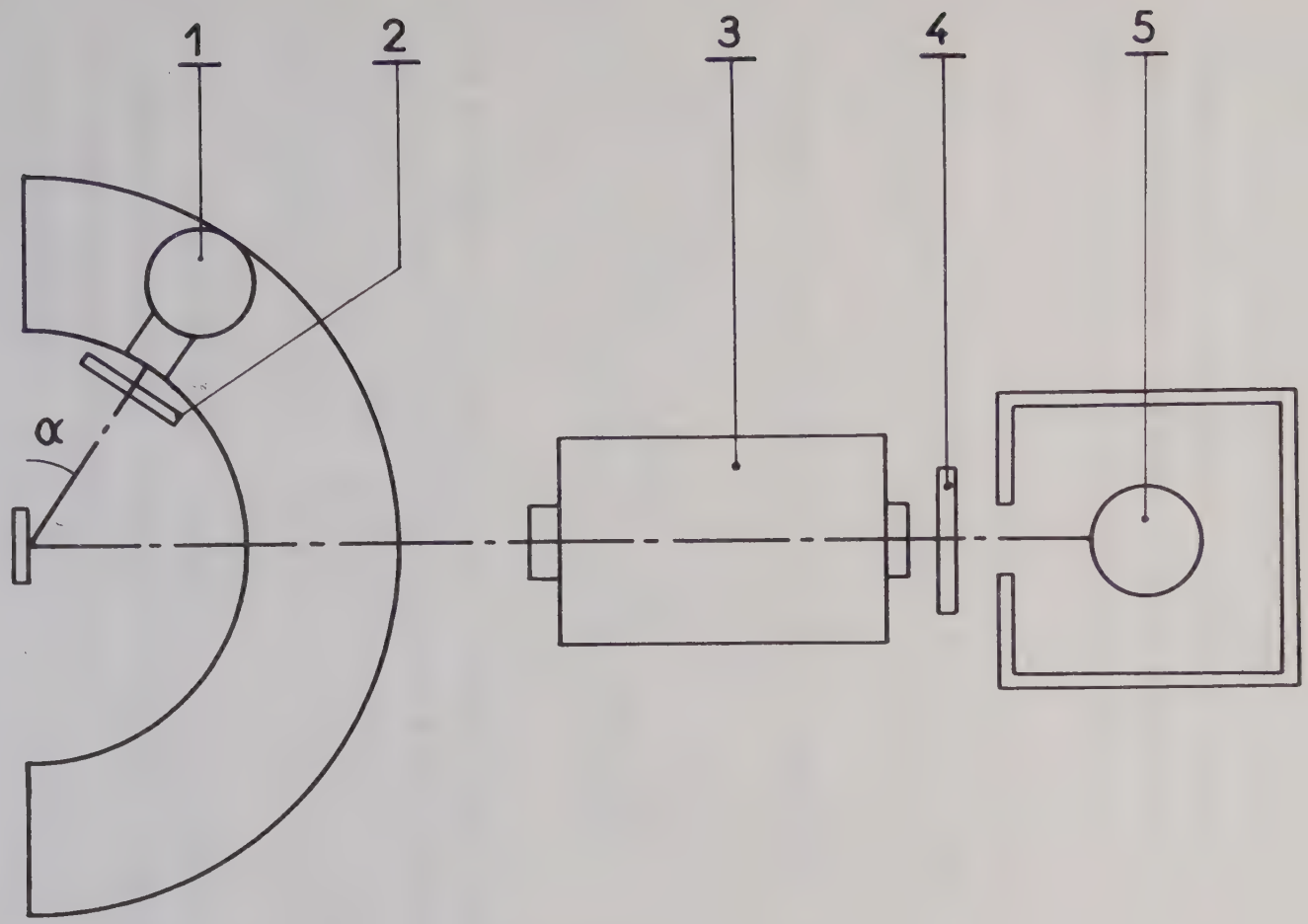


Figure 6 : Dispositif pour l'étude des indicatrices d'émission. (1) photomultiplicateur 1P 28, (2) filtre UV, (3) monochromateur Baush et Lomb, (4) filtre Corning, (5) lampe à vapeur de mercure.

Le rapport des deux expressions 1.8 et 1.9 permet d'obtenir le facteur de réflexion de la poudre $\rho_{\lambda p}$ en fonction de celui du salicylate $\rho_{\lambda s}$, sachant que k_{pd} / k_{sd} est très voisin de 1.

Le facteur spectral de réflexion du salicylate de sodium a été étudié par comparaison avec celui de l'oxyde de magnésium. Pour celà on remplaçait le salicylate par de l'oxyde de magnésium et l'on irradiait ce dernier par un rayonnement de longueur d'onde λ_o = 2537 Å. En disposant la feuille de terphane comme dans la première opération (figure 7a), le photocourant mesuré est donné par :

$$I_{\lambda_o(MgO)} = n_{\lambda_o} \rho_{\lambda_o(MgO)} k_{(MgO)d} K_s \alpha_{\lambda_o s} \qquad 1.10$$

le rapport des expressions 1.9 et 1.10 conduit à :

$$\frac{I_{1\lambda_s} - I_{2\lambda_s}}{I_{\lambda_o(MgO)}} = \frac{n_\lambda}{n_{\lambda_o}} \frac{\rho_{\lambda_s}}{\rho_{\lambda_o(MgO)}} \qquad 1.11$$

car le rapport $k_{sd} / k_{(MgO)d}$ est voisin de l'unité, les écarts avec la loi de LAMBERT étant faibles. De même si, comme on l'admettra par la suite, le rendement quantique du salicylate de sodium est constant, le rapport $\alpha_{\lambda s} / \alpha_{\lambda_o s}$ peut être pris égal à l'unité.

La détermination du rapport $n_\lambda / n_{\lambda_o}$ a été effectuée en comparant les intensités des photocourants obtenus lorsqu'on excitait le salicylate par les radiations λ et λ_o.
On peut alors écrire :

$$I_{\lambda s} = n_\lambda \eta'_{\lambda s} k_s K_s \qquad 1.12$$

et

$$I_{\lambda_o s} = n_{\lambda_o} \eta'_{\lambda_o s} k_s K_s \qquad 1.13$$

Si l'on admet que le rendement quantique du salicylate est constant dans le domaine spectral considéré, il vient :

$$\frac{I_{\lambda s}}{I_{\lambda_o s}} = \frac{n_\lambda}{n_{\lambda_o}} \qquad 1.14$$

En combinant 1.14 et 1.11 on trouve :

$$\rho_{\lambda s} = \rho_{\lambda_o (MgO)} \frac{I_{\lambda os}}{I_{\lambda s}} \frac{I_{1\lambda s} - I_{2\lambda s}}{I_{\lambda_o (MgO)}}$$

Le facteur spectral de réflexion diffuse de l'oxyde de magnésium a été mesuré par différents expérimentateurs. Les valeurs obtenues ont été rassemblées par BRIL et HOEKSTRA /15/ ; on a retenu ici la valeur moyenne adoptée par ces auteurs ($\rho_{\lambda_o (MgO)} = 0,93$).

Remarque : Pour mesurer le coefficient de réflexion diffuse des composés contenant du cérium il a fallu modifier la méthode précédente. En effet, le cérium émettant dans le domaine spectral 3100 - 3400 Å où le salicylate est excité, le rayonnement de fluorescence du cérium produit l'excitation de l'émission de salicylate. Aussi a-t-on procédé comme il est indiqué ci-après.

On a interposé simultanément entre le conduit de lumière et la poudre, le disque de terphane enduit de salicylate et un disque de pyrex et on a effectué les opérations suivantes :

Le disque de pyrex était tout d'abord placé en arrière du film de terphane, dont la face enduite de salicylate était orientée du côté de la poudre (figure 8a). Le photocourant mesuré correspondait alors au rayonnement de fluorescence du film de salicylate excité à la fois par l'émission du cérium et par l'ultraviolet réfléchi par la couche, soit :

$$I_1 / \tau_s = n_\lambda \, \eta'_{\lambda ce} \, k_{ce} \, K_s \, \alpha_{\lambda s} + n_\lambda \, \rho_{\lambda ce} \, k_{ced} \, K_s \, \alpha_{\lambda s} \qquad 1.16$$

où k_{ce} et k_{ced} sont les facteurs correspondants pour le cérium, à k_p et k_{pd} définis précédemment et où τ_s représente le facteur de transmission du disque de pyrex pour l'émission du salicylate.

Le disque de pyrex était ensuite placé en avant du film de terphane orienté comme précédemment (figure 8b). Le photocourant était alors dû uniquement à l'émission de fluorescence du salicylate excité par l'émission du cérium. En désignant par τ_{ce} le coefficient de transmission du pyrex pour l'émission du cérium, on peut écrire :

$$I_2 / \tau_{ce} = n_\lambda \, \eta'_{\lambda ce} \, k_{ce} \, K_s \, \alpha_{\lambda s} \qquad 1.17$$

Si dans ces conditions le salicylate est substitué au phosphate étudié (figure 8b) on mesure le photocourant I_3 :

$$I_3 / \tau_s = n_\lambda \, \eta'_{\lambda s} \, k_s \, K_s \qquad 1.18$$

Les relations 1.16, 1.17 et 1.18 montrent que le facteur de réflexion cherché $\rho_{\lambda p}$ s'écrit au facteur constant $\eta'_\lambda \frac{k_{ced}}{k_s}$ près :

$$\rho_{\lambda p} \propto \frac{I_1 / T_s - I_2 / T_{ce}}{I_3 / T_s} \qquad 1.19$$

Comme on a mesuré préalablement les facteurs de transmission T_s et T_{ce}, la relation 1.19 permet d'obtenir la variation relative du facteur de réflexion $\rho_{\lambda p}$. Sa valeur absolue $\rho_{\lambda_o p}$ sous excitation par $\lambda_o = 2537$ Å étant déterminée directement par comparaison à l'oxyde de magnésium, on déduit de la relation 1.19 et de $\rho_{\lambda_o p}$ les valeurs absolues de $\rho_{\lambda p}$ pour chaque longueur d'onde.

7) Détermination du facteur de réflexion R_∞.

La mesure de R_∞ a été effectuée en irradiant le phosphore étudié par un rayonnement de longueur d'onde moyenne λ_m égale à celle du maximum de son émission. A cet effet on disposait en arrière d'une lampe à filament de tungstène, un monochromateur BAUSCH et LOMB. Le flux réfléchi par la poudre était comparé à celui diffusé par une couche d'oxyde de magnésium. D'où :

$$R_\infty = \frac{I_{\lambda mp}}{I_{\lambda m(MgO)}} R_{MgO} \qquad 1.20$$

8) Mesure du rendement quantique du salicylate de sodium.

DEJARDIN et SCHWEGLER [18] ont montré, en 1934, que le rendement quantique du salicylate de sodium est constant dans le domaine spectral 2200 - 3400 Å. Plus tard, WATANABE et INN [19] ont étendu les mesures à l'ultraviolet lointain et ils ont trouvé que ce rendement conserve la même valeur jusqu'à 850 Å.

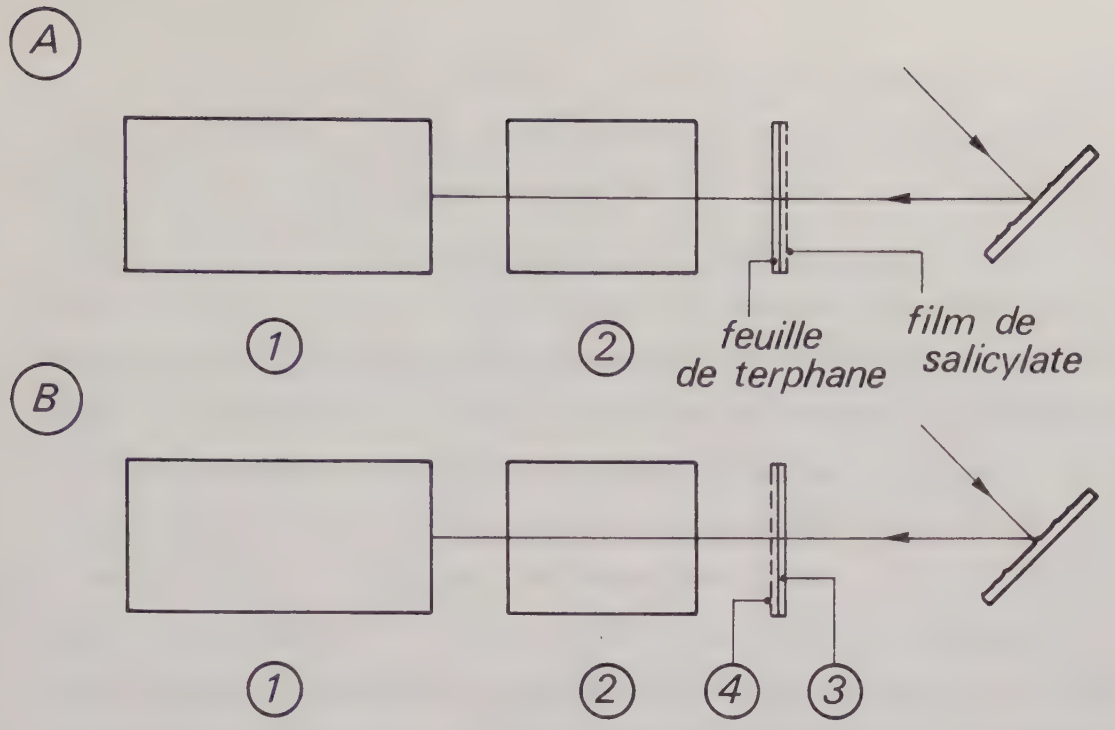


Figure 7 : Dispositif de mesure des coefficients de réflexion diffuse des composé ne contenant pas de cérium. (1) photomultiplicateur, (2) conduit de lumière (3) feuille de terphane, (4) film de salicylate.

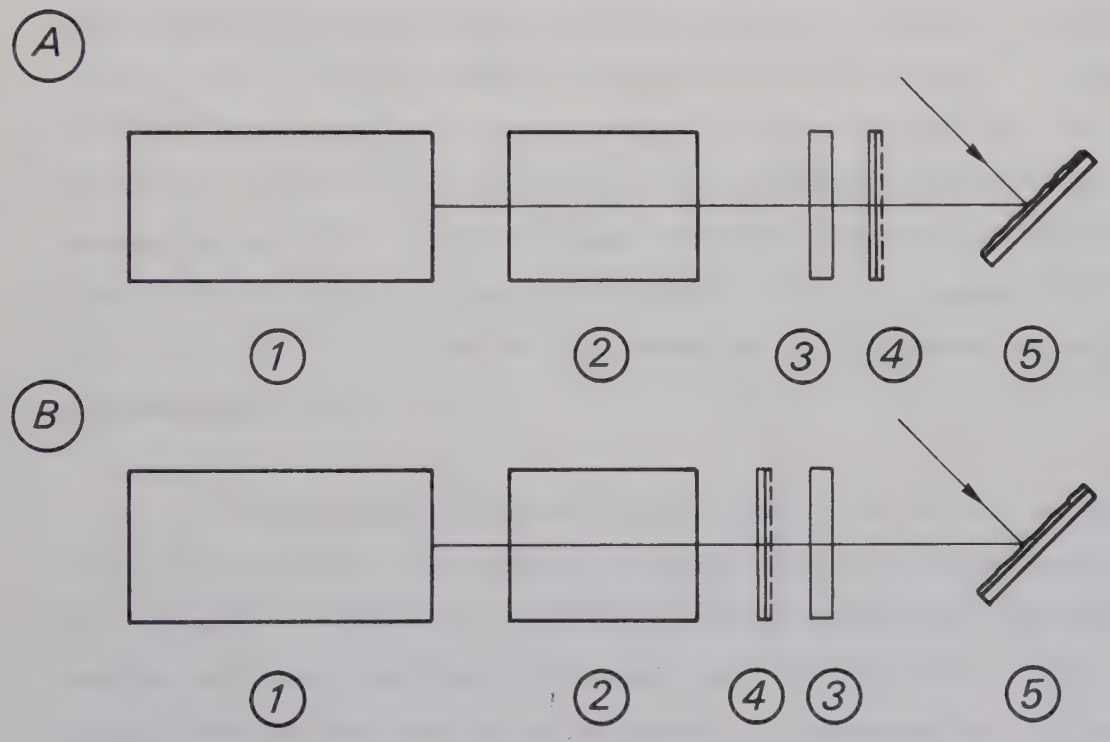


Figure 8 : Dispositif de mesure des coefficients de réflexion diffuse des compos contenant du cérium. (1) photomultiplicateur, (2) conduit de lumière, (3) disque de pyrex, (4) feuille de terphane recouverte du film de salicylate

Ce dernier résultat a été remis en question par certains expérimentateurs. Ainsi KRISTIANPOLLER et DUTTON[20], puis le premier de ces auteurs et KNAPP[21] ont signalé l'existence d'un minimum du rendement quantique vers 2000 Å. KNAPP et SMITH[22] ont, en outre, observé une diminution progressive du rendement, à mesure que croissait la durée de séjour sous vide du dépôt de salicylate qu'ils étudiaient. Cette diminution était plus marquée pour les radiations de courtes longueurs d'onde et même pour une couche fraîchement préparée, ces auteurs ont constaté une décroissance du rendement quantique avec la longueur d'onde au-dessous de 1350 Å. Si les mesures de SAMSON[23] s'accordent avec les précédentes pour ce qui concerne l'influence du vieillissement des couches de salicylate, elles s'en écartent sur le dernier point. Selon cet expérimentateur, le rendement passerait par un maximum vers 1450 Å et, lorsque le dépôt vient d'être préparé, il demeurerait constant au-dessous de 1250 Å.

Les résultats précédents ont été contestés par ALLISON, BURNS et TUZZOLINO[24] qui ont obtenu la même valeur du rendement quantique du salicylate de sodium pour les longueurs d'onde λ = 1609 et 1215 Å. INOKUTI, HARADA et KONDOW[25] ont confirmé également la constance de ce rendement entre 1500 et 3000Å. Enfin W.A. RENSE[26] a déterminé le rendement quantique de ce produit entre 300 et 1210 Å ; ses résultats indiquent une diminution importante du rendement dans ce domaine. Plus récemment E.C. BRUNER, JR.[27] a obtenu, au contraire, un rendement sensiblement constant entre 300 - 1210 Å.

Comme en définitive, aucune preuve décisive ne semble avoir été apportée pour l'instant à l'encontre des résultats publiés par WATANABE et INN, on a tracé les courbes représentant la variation avec la longueur d'onde du rendement quantique vrai $\eta_{\lambda v}$ des différents échantillons étudiés en admettant la constance du rendement quantique du salicylate de sodium dans tout le domaine spectral exploré.

Il y a lieu, toutefois, de remarquer que dans le domaine des longueurs qui nous intéresse particulièrement pour ce travail, c'est-à-dire celui des longueurs d'onde supérieures à 1500 Å, la constance du rendement quantique du salicylate de sodium est très peu contestée.

Le rendement quantique du salicylate de sodium a donc été déterminé par la radiation excitatrice λ_o = 2537 Å, par comparaison avec plusieurs étalons du National Bureau of Standard, dont BRIL et HOEKSTRA /15/ ont mesuré les rendements η_{λ_o}. Ces produits de référence étaient :

1) le tungstate de calcium activé au plomb
   $Ca\ WO_4$: Pb, NBS 1026

2) le tungstate de magnésium non activé
   $Mg\ WO_4$, NBS 1027

3) l'orthosilicate de zinc activé au manganèse
   $Zn_2\ SiO_4$: Mn, NBS 1028

4) l'arséniate de magnésium activé au manganèse
   $(MgO)_x (As_2\ O_3)_y$:Mn, NBS 1030

On a reproduit sur la figure 9, les courbes de répartition spectrale des émissions de ces échantillons, et sur la figure 10 celle de la luminescence du salicylate de sodium.

Le tableau 1 rassemble les valeurs des facteurs de réflexion ρ_{λ_o} et R_∞ que l'on a obtenues, celles des rendements quantiques η_{λ_o} des échantillons du NBS publiées par BRIL et HOEKSTRA, ainsi que les rapports $\eta_{\lambda_o vp} / \eta_{\lambda_o vs}$ calculés par la formule 1.6. Dans les deux dernières colonnes figurent les rendements $\eta_{\lambda_o s}$ et $\eta_{\lambda_o vs}$ qui s'en déduisent.

Echantillons	$\frac{K_s}{K_p}$	$\frac{k_s}{k_p}$	ρ_{λ_o}	R_∞	$\eta_{\lambda_{oP}}$	$\frac{\eta_{\lambda_{oP}}}{\eta_{\lambda_{oS}}}$	$\eta_{\lambda_{oS}}$	$\eta_{\lambda_{oSV}}$
$Ca\,WO_4$: Pb (NBS 1026)	1,20	1,00	0,03	0,82	0,76	1,39	0,53	0,60
$Mg\,WO_4$ (NBS 1027)	1,51	0,97	0,09	0,89	0,85	1,58	0,52	0,59
Zn_2SiO_4 : Mn (NBS 1028)	1,43	0,98	0,12	0,86	0,69	1,23	0,55	0,63
$(MgO)_x(As_2O_5)_y$: Mn (NBS 1030)	3,90	1,00	0,03	0,84	0,78	1,48	0,52	0,59
Salicylate de sodium	1	1	0,04	0,76				

Tableau 1.

Leurs valeurs moyennes sont respectivement :

$$\eta_{\lambda_o s} = 0,53 \pm 0,05 \qquad \eta_{\lambda_o vs} = 0,61 \pm 0,06$$

Le rendement quantique du salicylate de sodium a été déterminé par différents auteurs [20 - 27], mais les valeurs obtenues sont souvent divergentes . Il faut noter que ces mesures se rapportent toutes à une couche mince examinée par transmission et que la valeur publiée est généralement celle du rendement apparent, alors que ce sont au contraire des dépôts épais que l'on a étudiés ici et qu'ils ont été examinés par réflexion diffuse. Ces dépôts ont été réalisés par sédimentation et évaporation à partir d'une solution saturée dans l'alcool méthylique. Compte -tenu des résultats obtenus dans un travail préliminaire, le salicylate de sodium a été utilisé par la suite comme référence en admettant que son rendement quantique demeure constant quelle que soit la longueur d'onde excitatrice comprise entre 900 et 2900 Å.

Les grandeurs caractéristiques du salicylate figurant dans les différentes équations sont alors :

$$K = 1,81 \qquad \text{(P.M. EMI 9558 B)}$$

$$k = 0,99 \cong 1$$

$$\rho_\lambda = 0,04$$

$$\eta_{\lambda s} = 0,53 \pm 0,05 \qquad 900 < \lambda < 2900 \text{ Å}$$

$$\eta_{\lambda sv} = 0,61 \pm 0,06 \qquad 900 < \lambda < 2900 \text{ Å}$$

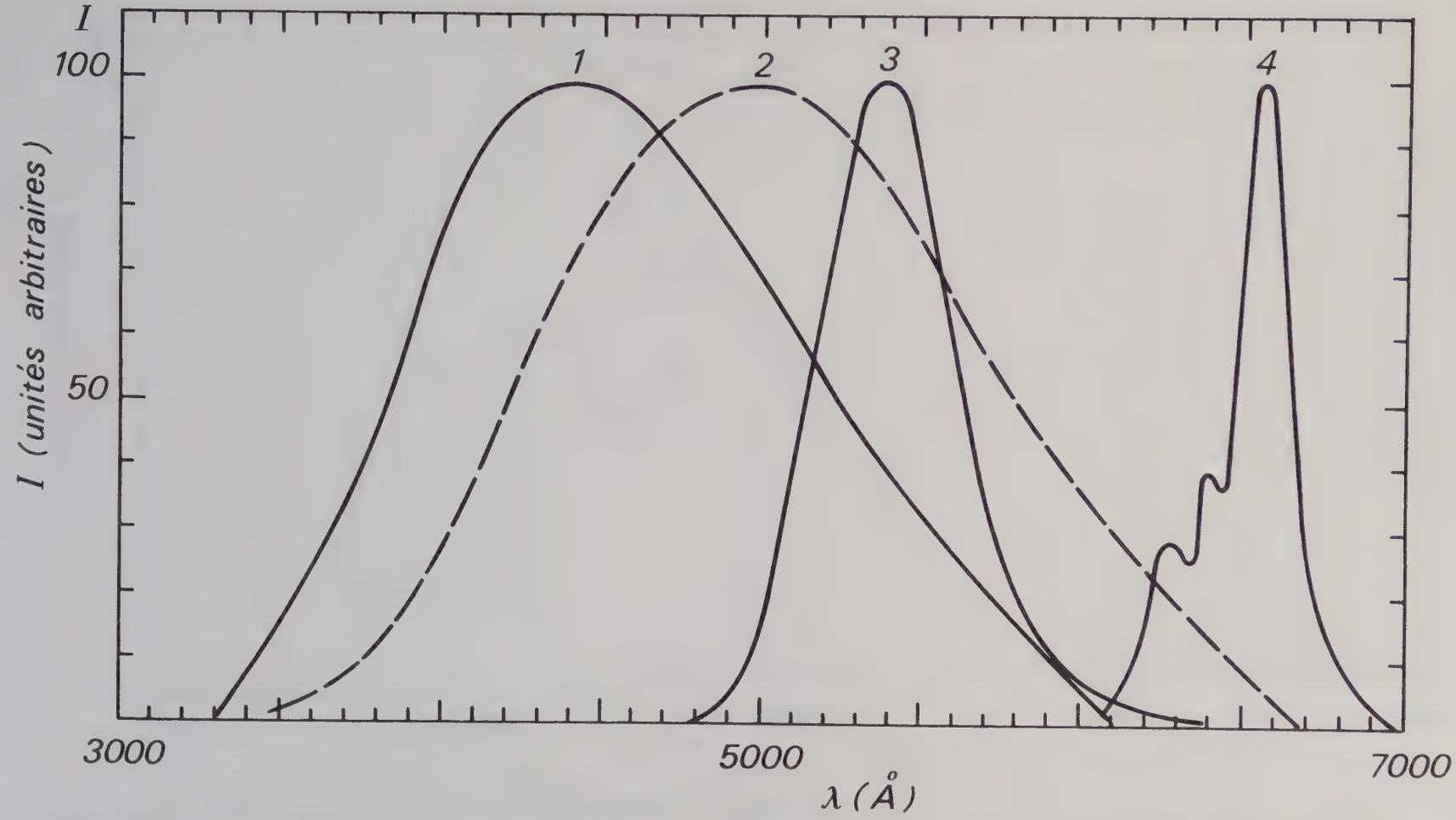


Figure 9 : Spectres d'émission des composés - 1 - $CaWO_4$: Pb (NBS 1026), - 2 - $MgWO_4$ (NBS 1027), - 3 - $Zn_2 Si O_4$: Mn (NBS 1028), - 4 - $(MgO)_x (As_2 O_3)_y$ (NBS 1030)

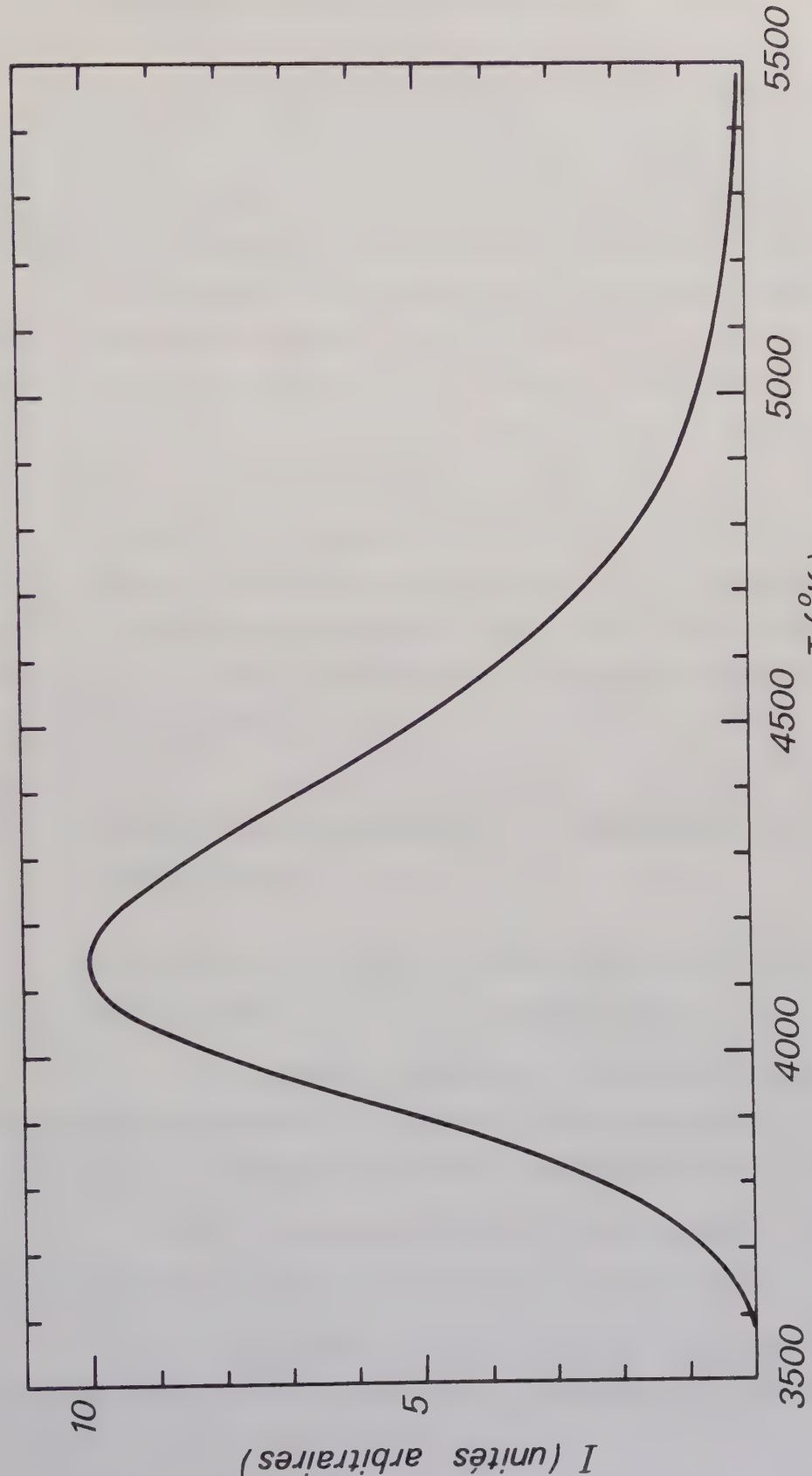


Figure 10 : Spectre d'émission du salicylate de sodium

1 - 2 - 2. Etude des rendements quantiques dans le proche ultraviolet.

Le dispositif décrit précédemment ne permettant pas de travailler au-dessus de 2900 Å, on a utilisé pour l'étude de spectres d'excitation dans le domaine 2900 - 4000 Å un autre montage comprenant, soit la lampe à hydrogène de haute puissance réalisée au laboratoire /16 - 17/, soit une lampe au xénon dont le flux excitateur était dispersé à l'aide d'un monochromateur Hilger à optique de quartz D 247, le produit à étudier étant placé dans le cryostat à température variable MERIC. Ces dernières mesures donnaient la variation relative de l'intensité émise en fonction de la longueur d'onde excitatrice, pour un même flux incident. La comparaison avec les rendements quantiques mesurés dans le domaine spectral commun aux deux dispositifs (2000 2900 Å pour la lampe à hydrogène, 2500 - 2900 Å pour la lampe xénon) permettait de connaître les valeurs des rendements quantiques dans tout le domaine exploré.

1 - 2 - 3. Détermination des durées de vie sous excitation par l'ultraviolet proche.

Le fluorimètre utilisé à cet effet a été construit au laboratoire par M. GUIDONI /28 - 29/. Il comprend (figure 11) :

- Un dispositif d'excitation constitué d'une lampe Flash à deutérium de puissance 20 W ou une lampe à azote de 150 W (TRW Instruments), la fréquence des éclairs étant réglable de 1 à 4000 Hz.

- Un cryostat porte-échantillon permettant d'effectuer des mesures à température variable entre 77 K et 400 K.

- Un dispositif récepteur constitué soit par un monochromateur BAUSCH et LOMB soit par un filtre interférentiel suivi d'un photomultiplicateur RTC 56 DUVP.

- Un circuit de mesure comportant un oscilloscope à échantillonnage PH 3400 PHILIPS, dont la déviation horizontale est commandée par une tension extérieure en dent de scie. Cet oscilloscope est couplé avec un enregistreur XY. Le déclenchement de l'oscilloscope est réalisé à l'aide d'une impulsion provenant d'un photomultiplicateur RCA 1P21 qui, par l'intermédiaire d'une fibre optique, reçoit une partie du flux émis par la source à chaque éclair.

La constante de temps de l'appareil (Flash de la lampe au deutérium + Electronique avec le photomultiplicateur RTC 56 DUVP) est $\tau_a = 4,3 \cdot 10^{-9}$ s. Aussi lorsque l'on a cherché à déterminer la durée de vie de l'ion Ce^{3+} a-t-on été amené à tenir compte de la fonction d'appareil $f_a(t)$ pour corriger la fonction expérimentale $f_e(t)$ donnée par l'enregistrement et atteindre ainsi la loi du déclin $f_d(t)$. M. GUIDONI et J. JANIN [28] ont montré, qu'en appliquant les relations de Z. BAY [30] et BIRK, GOLDRING, WOLFSON [31], dans le cas de déclins exponentiels, la constante de déclin peut s'écrire sous la première ou sous la deuxième forme suivante :

$$\tau_{d2} = (\tau_e^2 - \tau_a^2)^{1/2}, \qquad 1.21$$

$$\tau_{d3} = (\tau_e^3 - \tau_a^3)^{1/3}, \qquad 1.22$$

selon que l'on utilise les seconds ou les troisièmes moments pour faire le calcul.

Dans ces expressions τ_d, τ_e et τ_a désignent respectivement la constante de temps théorique, la constante de temps mesurée expérimentalement et la constante de temps de la fonction d'appareil. La valeur de τ_{d2} déduite de 1.21 étant systématiquement inférieure à la valeur réelle recherchée, alors que celle déduite de 1.22 lui est supérieure [28 - 29], c'est la moyenne arithmétique $\frac{\tau_{d2} + \tau_{d3}}{2}$ qui sera choisie comme valeur de la durée de vie réelle.

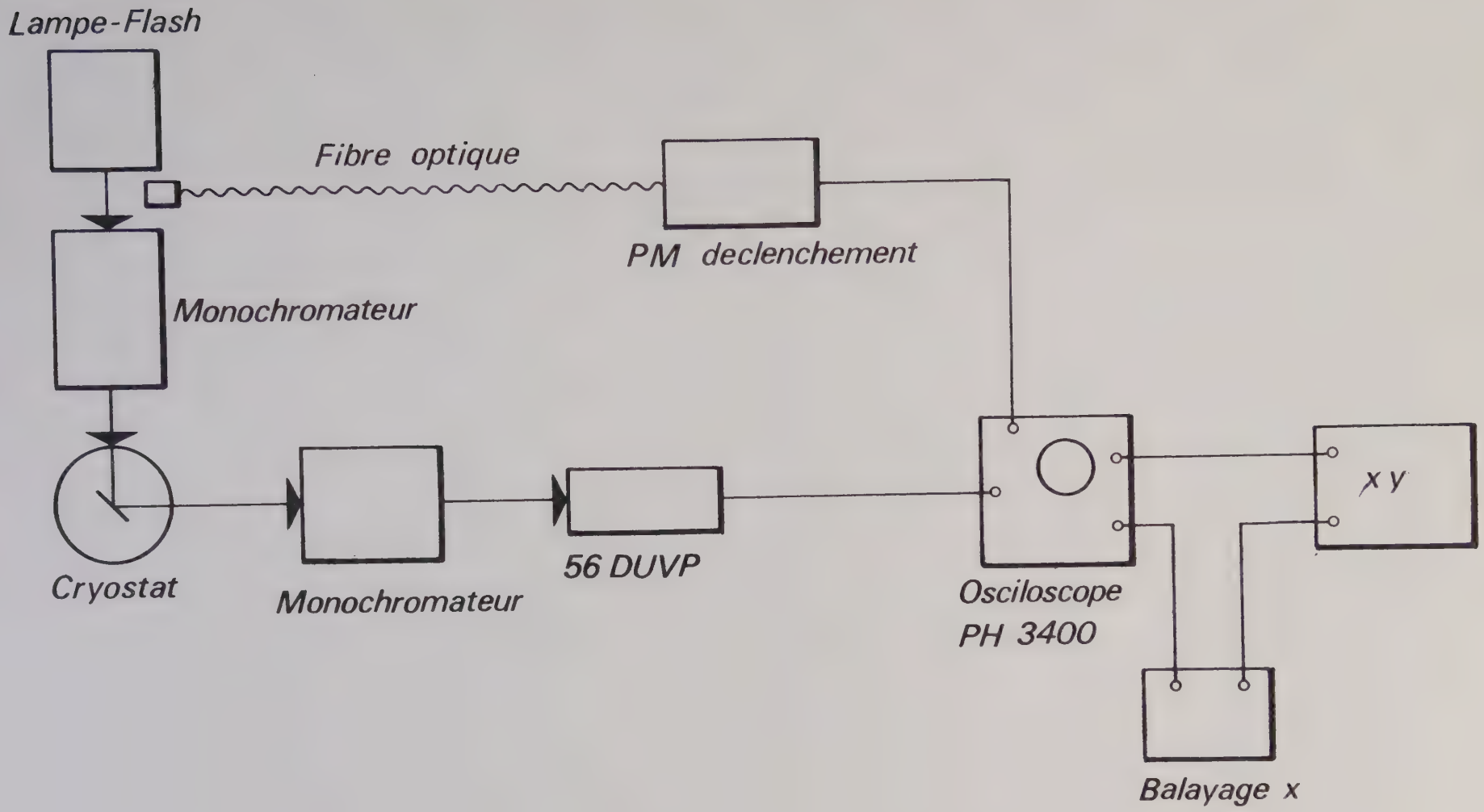


Figure 11 : Tableau synoptique du fluorimètre utilisé pour la mesure des déclins de courte durée de vie. /19-20/

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE 1

SPECTRES D'EMISSION

1 - 1. SPECTRE D'EMISSION DE L'ION Ce^{3+}.

1 - 1 - 1. Caractéristiques générales du spectre.

Le cérium, premier élément de la série des lanthanides possède la configuration électronique indiquée dans le tableau 1, qui se caractérise par l'existence d'une couche 4f incomplète, alors que les sous-couches 5s et 5p sont saturées. L'atome de cérium comprend deux électrons 4f, tandis que l'ion Ce^{3+} qui est la forme la plus courante sous laquelle on rencontre le cérium ionisé, possède un seul électron 4f. (Tableau 1).

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2
Ce^{3+}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6			0

Tableau 1 : Configuration électronique de l'atome de cérium et de l'ion Ce^{3+}.

Puisque la couche 4f de l'ion Ce^{3+} est définie par les nombres quantiques $L = 3$ et $S = 1/2$, l'état fondamental est constitué d'un doublet $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. Le premier niveau excité de l'ion cérium correspond

au passage de l'électron 4f dans la couche 5d. Ainsi, le spectre d'émission de l'ion Ce^{3+} est dû aux transitions $5d \rightarrow 4f$ [10, 32, 33], le niveau 5d étant lui-même décomposé en deux sous-niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$. On a porté sur le schéma 1 les positions des sous-niveaux des couches 4f et 5d dans l'ion libre.

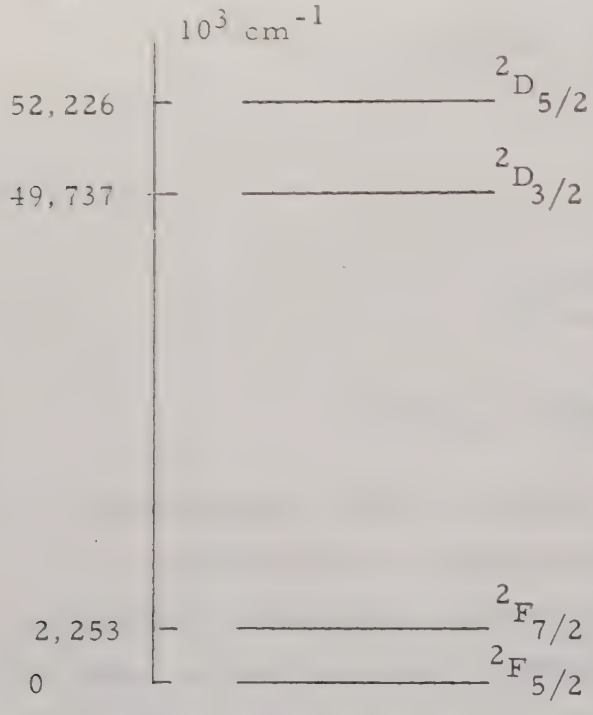


Schéma 1 : Niveaux de l'ion libre Ce^{3+}.

On a reproduit à titre d'exemple sur la figure 12, le spectre de luminescence de l'ion Ce^{3+} dans l'un des échantillons $La_{1-x}Ce_xPO_4$ étudiés, celui contenant 60% de cérium.

L'excitation était produite à la température ambiante par la radiation 2537 Å. On constate que le spectre se compose essentiellement de deux bandes larges dont les maximums se situent respectivement à 3200 Å (31241 cm^{-1}) et 3350 Å (29842 cm^{-1}). Il faut noter en outre que l'intensité décroît lentement du côté des grandes longueurs d'onde, ce qui semble indiquer la présence d'une troisième bande d'intensité beaucoup plus faible que celle des deux autres.

1 - 1 - 2. Influence de la longueur d'onde excitatrice [36].

Les spectres d'émission de l'ion Ce^{3+} dans les différents composés $La_{1-x}Ce_xPO_4$ ont été étudiés sous excitation par les radiations $\lambda = 1215$ Å et $\lambda = 2537$ Å. Les résultats obtenus montrent qu'ils sont identiques (fig. 12). Le spectre d'émission de Ce^{3+} peut donc être considéré comme indépendant de la longueur d'onde excitatrice, ce qui a permis d'utiliser le même facteur spectral K quelle que soit l'excitation.

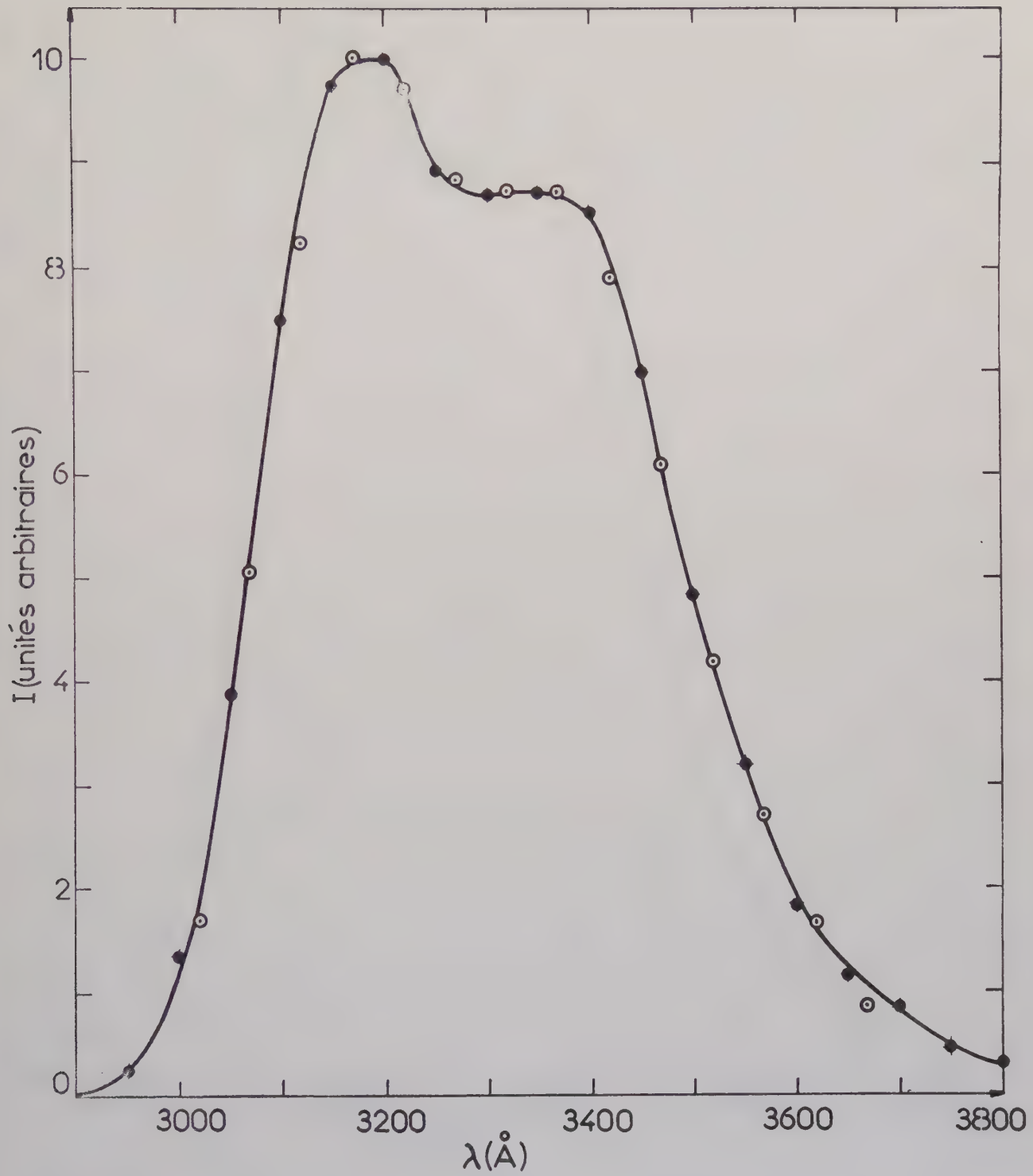


Figure 12 : Spectres d'émission de l'ion Ce^{3+} sous excitation 1215 Å (●) et 2537 Å (⊙).

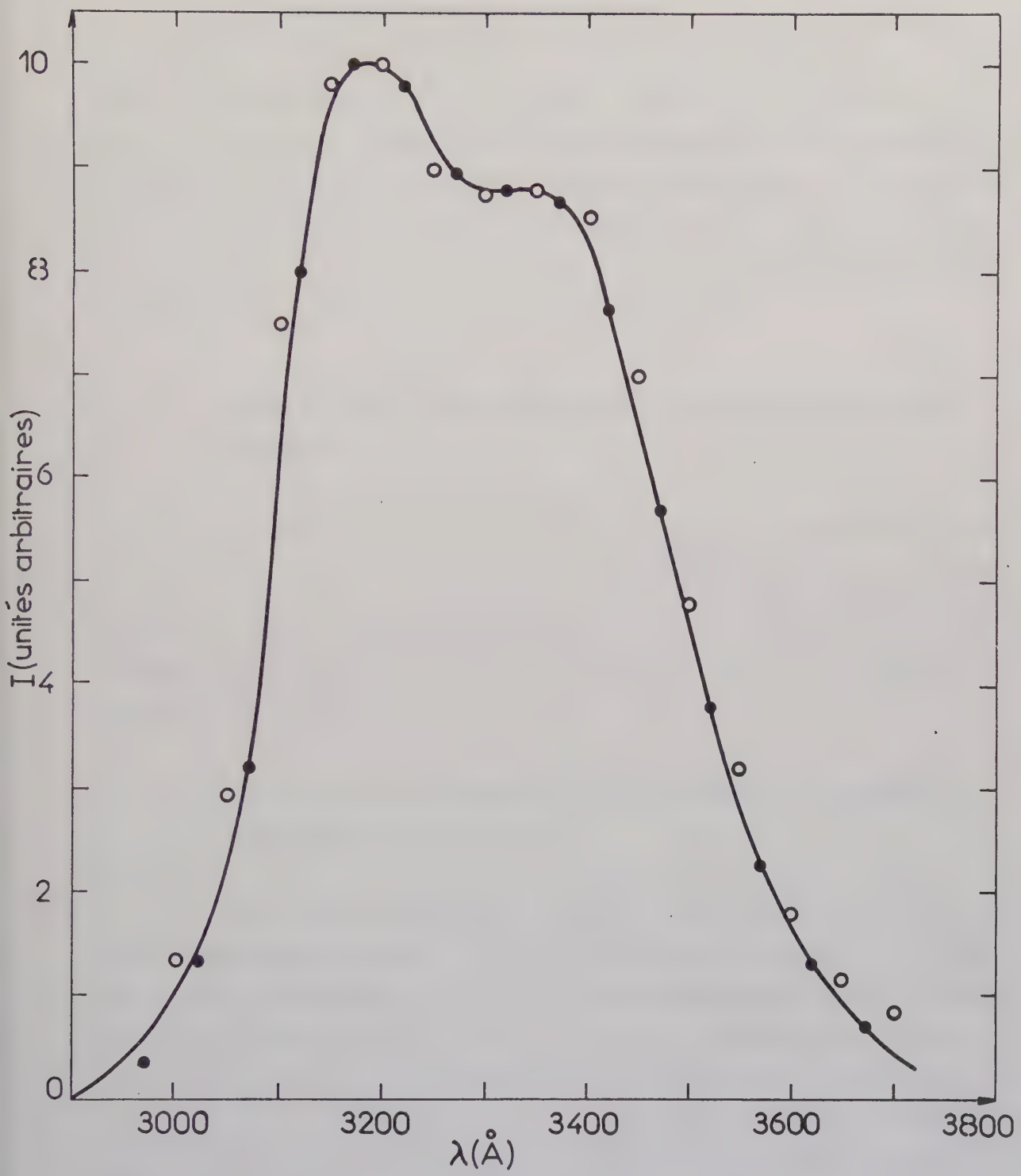


Figure 13 : Spectres d'émission de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,99}Ce_{0,01}PO_4$ (●) et $La_{0,60}Ce_{0,40}PO_4$ (○).

1 - 1 - 3. Influence de la concentration sur le spectre.

Les bandes d'émission de l'ion Ce^{3+} ont été enregistrées sous excitation $\lambda = 1215$ Å et $\lambda = 2537$ Å pour différentes concentrations comprises entre $x = 0,01$ et $x = 1$ dans les composés $La_{1-x}Ce_xPO_4$. On a ainsi constaté que la distribution spectrale énergétique dépendait peu de la concentration. L'examen de la figure 13 où ont été portés les résultats obtenus avec les composés $La_{0,99}Ce_{0,01}PO_4$ et $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$, permet de voir que seul se manifeste pour ce dernier échantillon un faible élargissement des bandes.

1 - 1 - 4. Influence de la concentration en cérium sur l'intensité de fluorescence.

DENIS[10] et ROPP[8 - 9] ont étudié la variation de l'intensité de fluorescence de l'émission de l'ion Ce^{3+} en fonction de sa concentration dans les phosphates lanthane - cérium. Ils ont montré que le maximum d'émission se produisait pour des teneurs en cérium de l'ordre de 5 à 7 %.

1 - 1 - 5. Influence de la température sur la répartition spectrale énergétique de l'émission.

Des spectres ont été enregistrés à différentes températures avec le composé contenant 60 % de cérium, en l'excitant par la radiation 2537 Å. Les figures 14 à 18 rassemblent les résultats obtenus aux températures 1,6- 77 - 200 - 313 - 423 K. Chacune des courbes représente pour une température donnée la variation en fonction du nombre d'ondes, du nombre de photons émis par intervalle de fréquence unité . On a décomposé les courbes expérimentales en deux courbes gaussiennes correspondant aux deux bandes principales du spectre de luminescence. La déconvolution, qui a été réalisée par une méthode de moindres carrés, a permis d'obtenir les courbes tracées en trait plein sur les figures 14 à 18. Les positions des maximums, ainsi que

leurs intensités et les largeurs de bandes à mi-hauteur sont portées sur le tableau 2.

Température (K)	1e gaussienne			2e gaussienne		
	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Intensité (Unités arbitraires)	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Intensité (U.A.)
1,6	31592	1411	103	29456	1809	83,4
77	31680	1433	99	29548	1942	81
160	31646	1607	97	29503	2167	85,3
313	31747	1843	85	29661	2580	85
428	31749	2051	76	29720	2777	79

Tableau 2 : Positions, largeurs et Intensités des deux bandes principales de l'ion cérium en fonction de la température pour l'échantillon $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$.

On a indiqué sur la figure 19 la variation en fonction de la température, de la largeur à mi-hauteur mesurée expérimentalement. (Cercles).

L'application de la relation :

$$Le(T) = Le(O)\sqrt{\coth\frac{h\nu_e}{KT}} \qquad (2.1)$$

permet d'obtenir le quantum de vibration $h\nu_e$ pour chacune des largeurs Le(T) mesurées. Les courbes tracées sur la figure 19 représentent les variations avec la température de ces largeurs, mais calculées à partir de la relation (2.1) en prenant la valeur moyenne $h\nu_e = 0,033$ ev pour chacune des deux bandes. On constate ainsi une

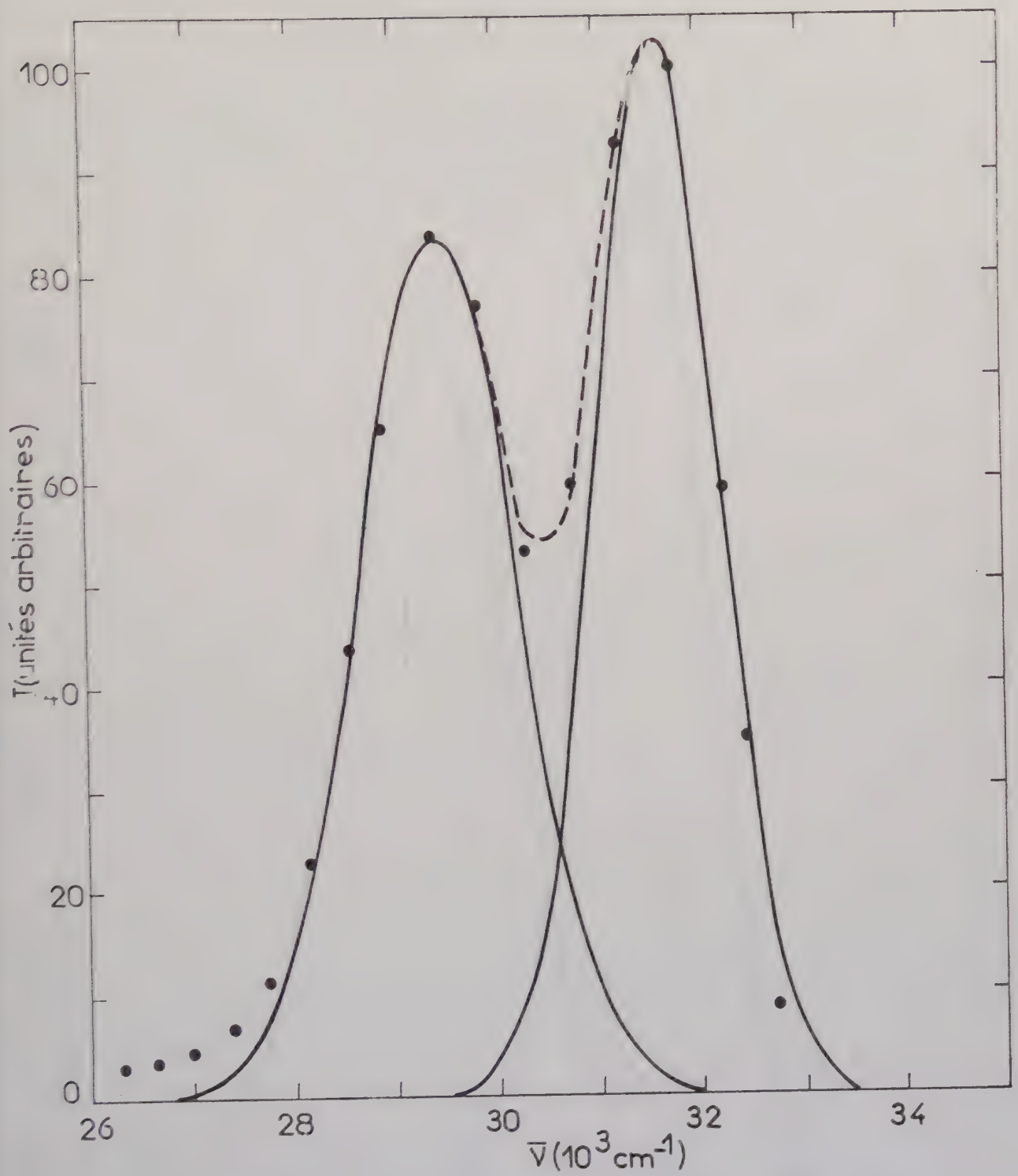


Figure 14 : Décomposition en deux courbes gaussiennes de l'émission de l'ion Ce^{3+} observée à 1,6 K, sous excitation 2537 Å.

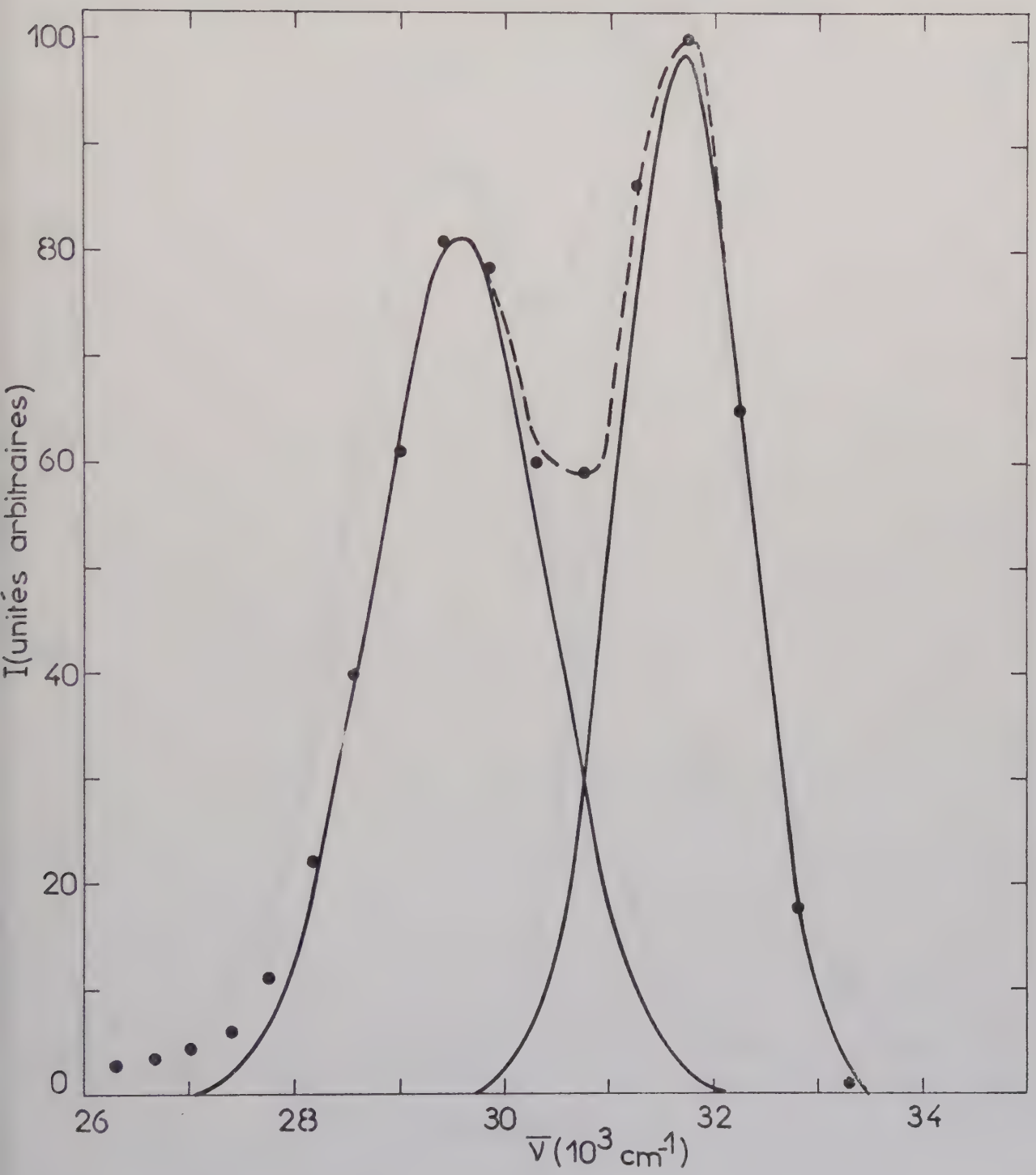


Figure 15 : Décomposition en deux courbes gaussiennes de l'émission de l'ion Ce^{3+} observée, à 77 K, sous excitation 2537 Å.

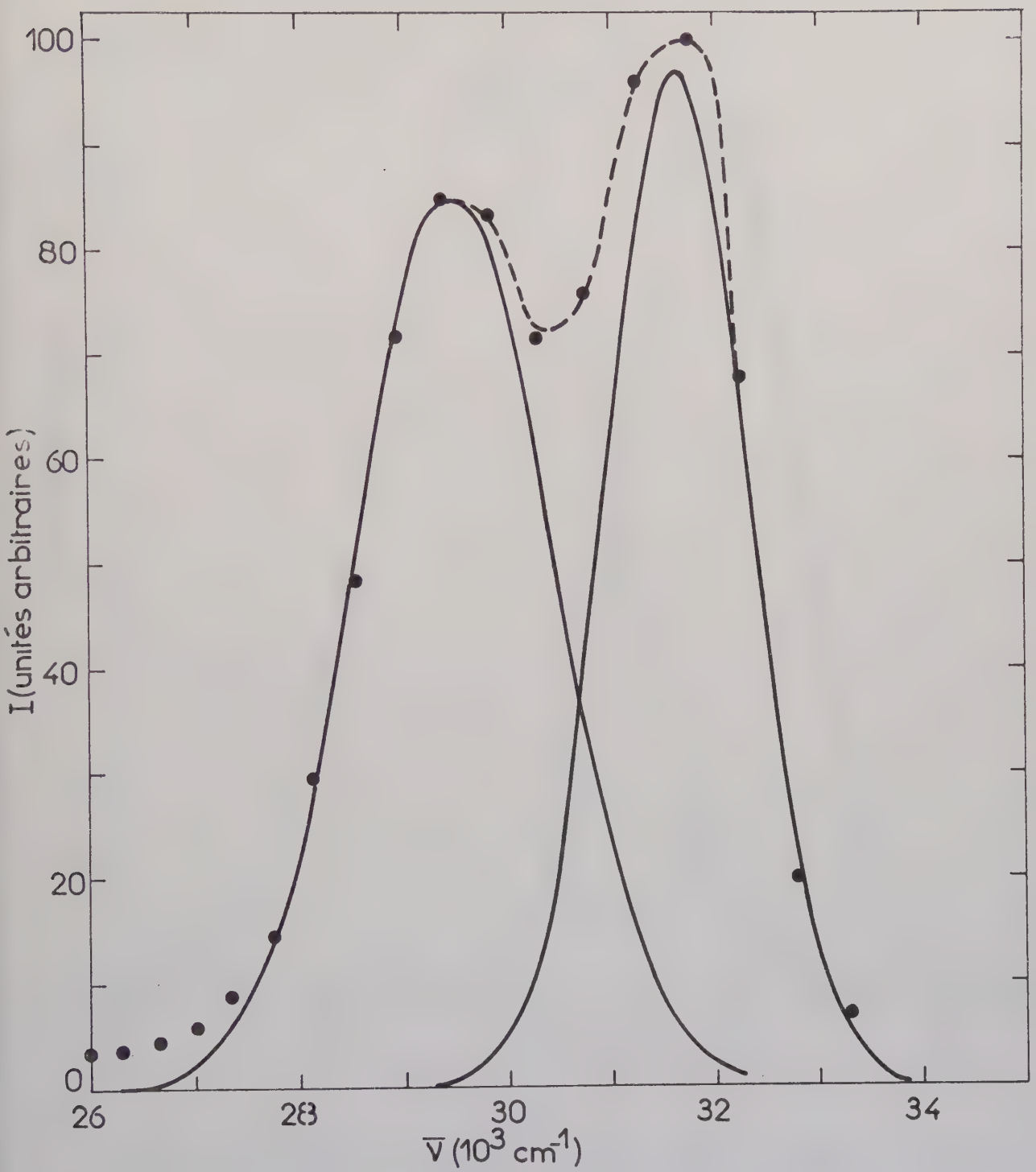


Figure 16 : Décomposition en deux courbes gaussiennes de l'émission de l'ion Ce^{3+} observée, à 200 K, sous excitation 2537 Å.

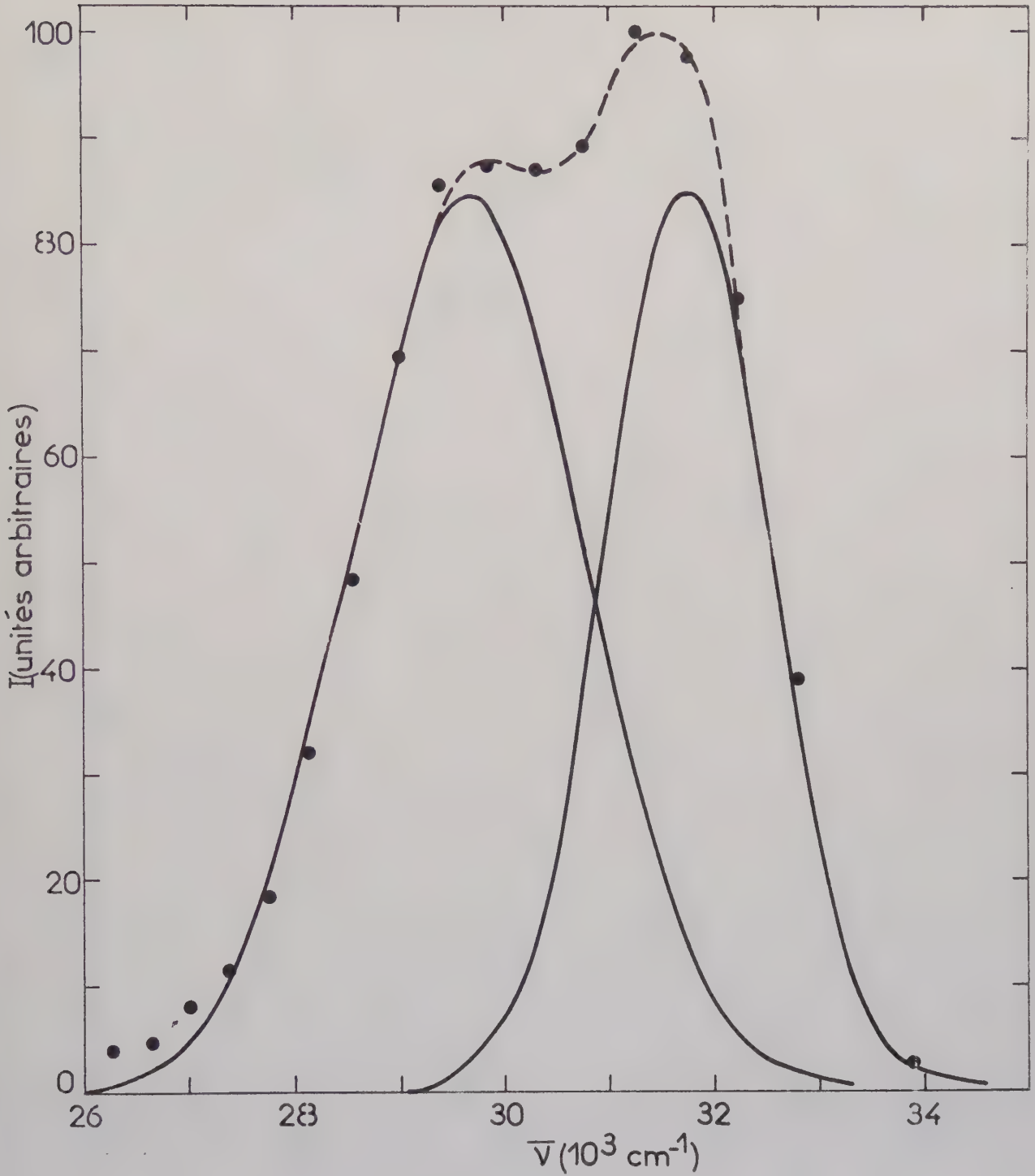


Figure 17 : Décomposition en deux courbes gaussiennes de l'émission de l'ion Ce^{3+} observée, à 313 K, sous excitation 2537 Å.

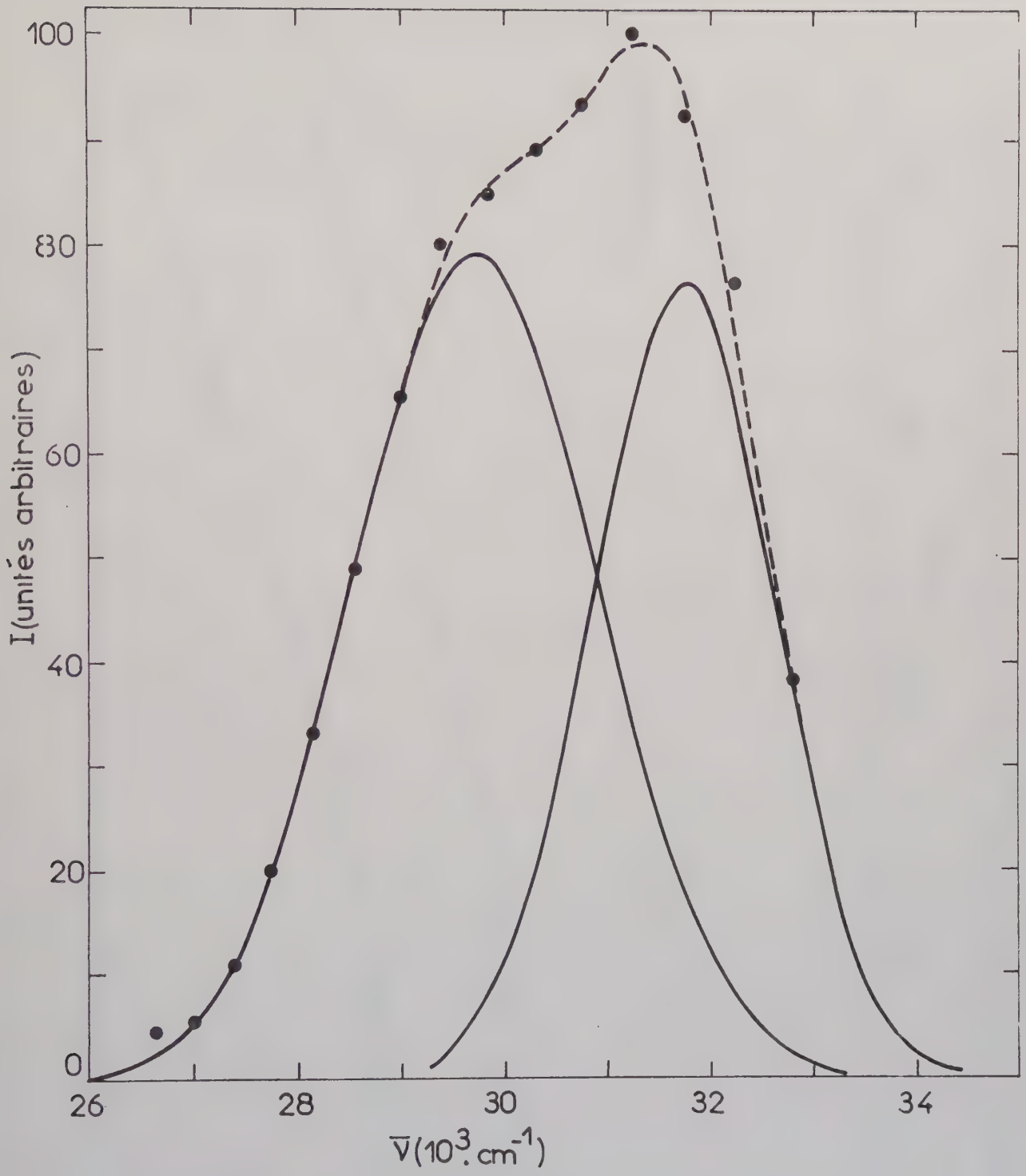


Figure 18 : Décomposition en deux courbes gaussiennes de l'émission de l'ion Ce^{3+} observée, à 423 K, sous excitation 2537 Å.

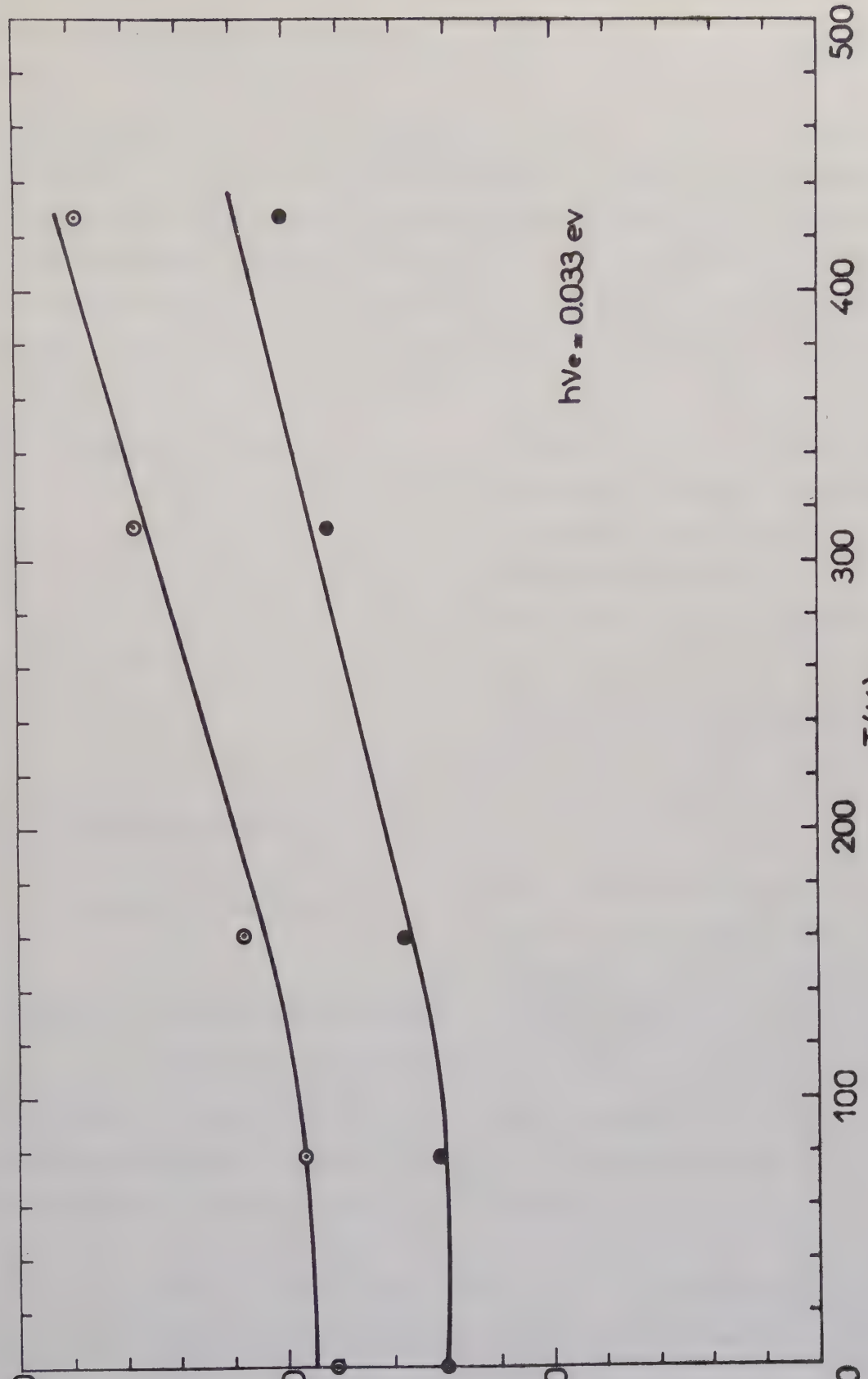


Figure 19 : Variation avec la température, de la largeur de bande à mi-hauteur. Bande de maximum 31500 cm^{-1}(●), bande de maximum 29500 cm^{-1}(○).

bonne concordance entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux, puisque le plus grand écart entre la courbe théorique et les points expérimentaux est seulement de 6%. L'identité des fréquences ν_e pour les deux bandes conduit à penser que c'est le même niveau excité qui est responsable de l'ensemble de l'émission. Si l'on admet comme le font de nombreux auteurs [32, 5 - 7], que les deux bandes correspondent aux transitions $5d(^2D_{3/2}) \longrightarrow 4f(^2F_{7/2})$ et $5d(^2D_{3/2}) \longrightarrow 4f(^2F_{5/2})$, bien que la première soit interdite ($\Delta J = 2$), on obtient le schéma 2.

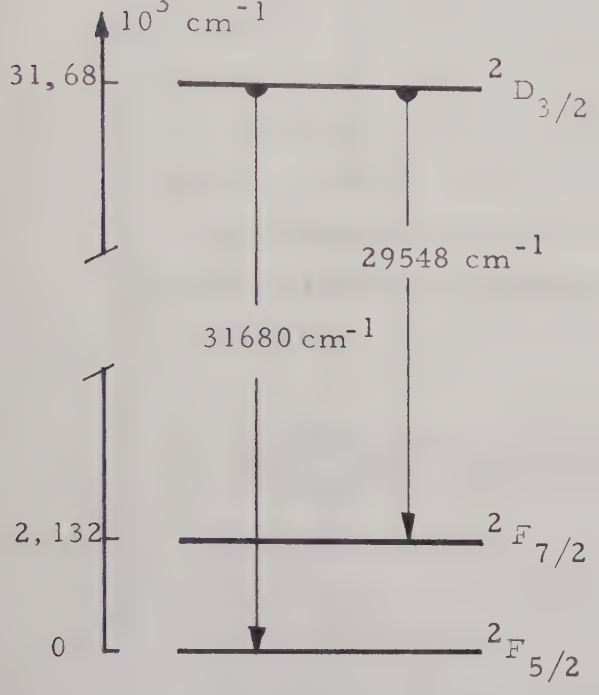


Schéma 2 : Transitions observées dans $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$

D'après la loi de LUSHSCHIK [36] établie pour les ions isoélectriques du mercure dans une matrice cristalline, les énergies E_l et E_c d'un même niveau respectivement dans l'ion libre et dans le cristal, sont reliées par l'expression :

$$E_c = \frac{E_l}{1 + a\ E_l}, \quad 2.2$$

où a est une constante. Appliquée aux niveaux $^2D_{3/2}$ des schémas 1 et 2 précédents, cette relation, compte-tenu de la valeur expérimentale $E_c = 31680\ cm^{-1}$ et de la valeur de l'ion libre $E_l = 49737\ cm^{-1}$, conduit à $a = 1,15.\ 10^{-5}\ cm$; on obtient alors pour le niveau $^2F_{7/2}$, en remplaçant dans 2.2 E_l par $2253\ cm^{-1}$, l'énergie $(E_c)_{7/2} = 2192\ cm^{-1}$.

La valeur expérimentale, $2132\ cm^{-1}$, ne différant que de 3% de la valeur calculée, il semble que le schéma 2 puisse être retenu.

1 - 1 - 6. Influence de la température sur l'intensité de l'émission [36]

On peut voir sur la figure 20, relative à l'échantillon $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$, qu'aux erreurs de mesures près, l'intensité de l'émission de l'ion Ce^{3+} sous excitation λ = 2550 Å est sensiblement indépendante de la température entre 77 et 550 K. Des résultats analogues ont été obtenus pour cette radiation excitatrice avec les échantillons contenant 20, 5 et 1% de cérium. Par contre sous excitation 2050 et 2150 Å, on a observé un effet de température d'autant plus important que la concentration en cérium est plus faible. Ainsi, avec l'échantillon contenant 60% de cérium sous excitation 2150 Å, l'intensité de l'émission du cérium double entre 77 K et 300 K (fig. 21). Nous verrons dans le chapitre 2 que cette variation peut s'expliquer par l'élargissement, avec la température, des bandes d'excitation de l'ion Ce^{3+}.

1 - 2. SPECTRE D'EMISSION DE L'ION Tb^{3+} DANS LES COMPOSES $La_{1-y}Tb_yPO_4$.

1 - 2 - 1. Introduction.

L'atome de terbium possède 9 électrons 4f, tandis que l'ion Tb^{3+} n'en possède que 8. (Tableau 3)

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2
Tb^{3+}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(8)	2	6			

Tableau 3 : Configuration électronique de l'atome de terbium et de l'ion Tb^{3+}.

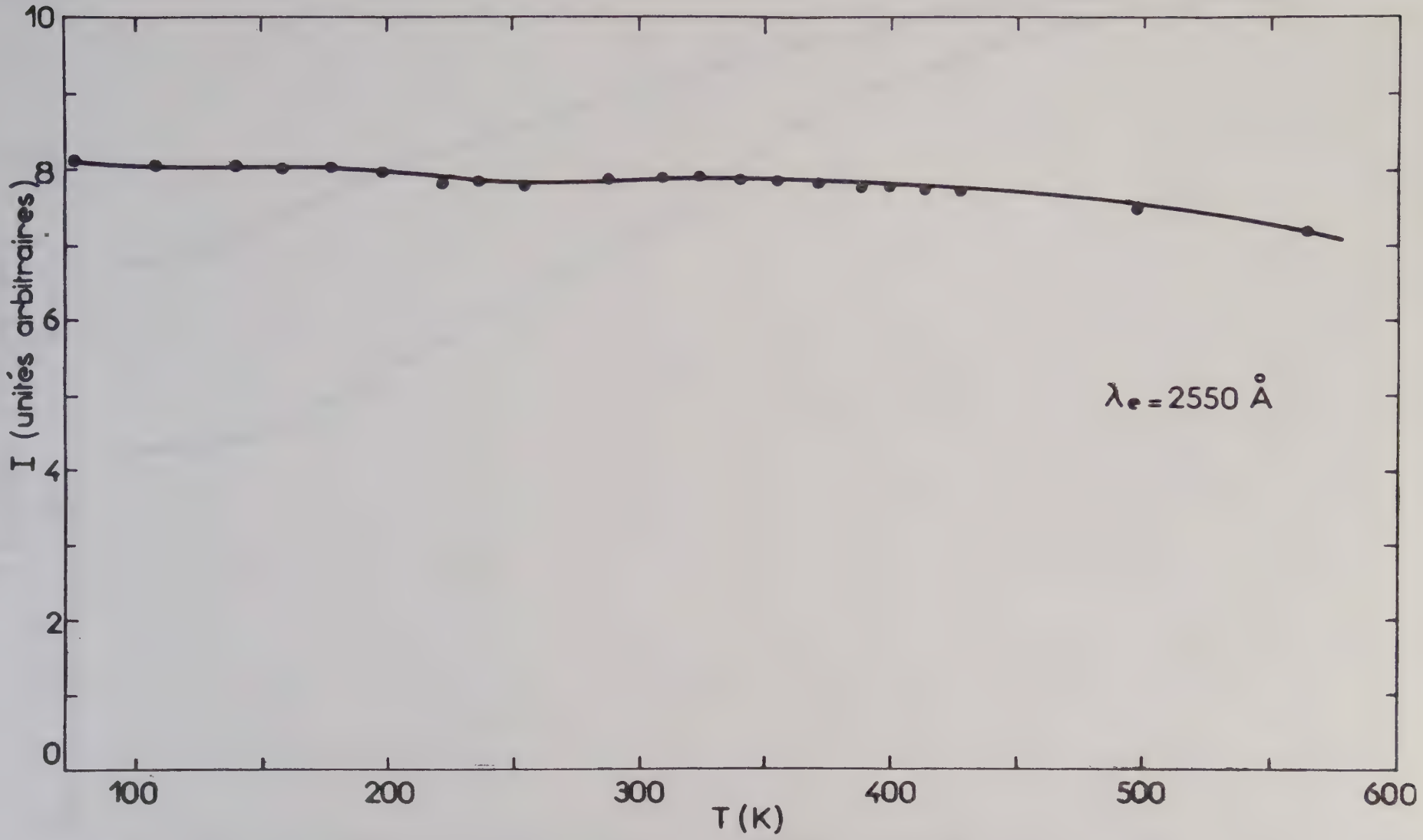


Figure 20 : Variation, avec la température, de l'intensité d'émission de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$, sous excitation 2550 Å.

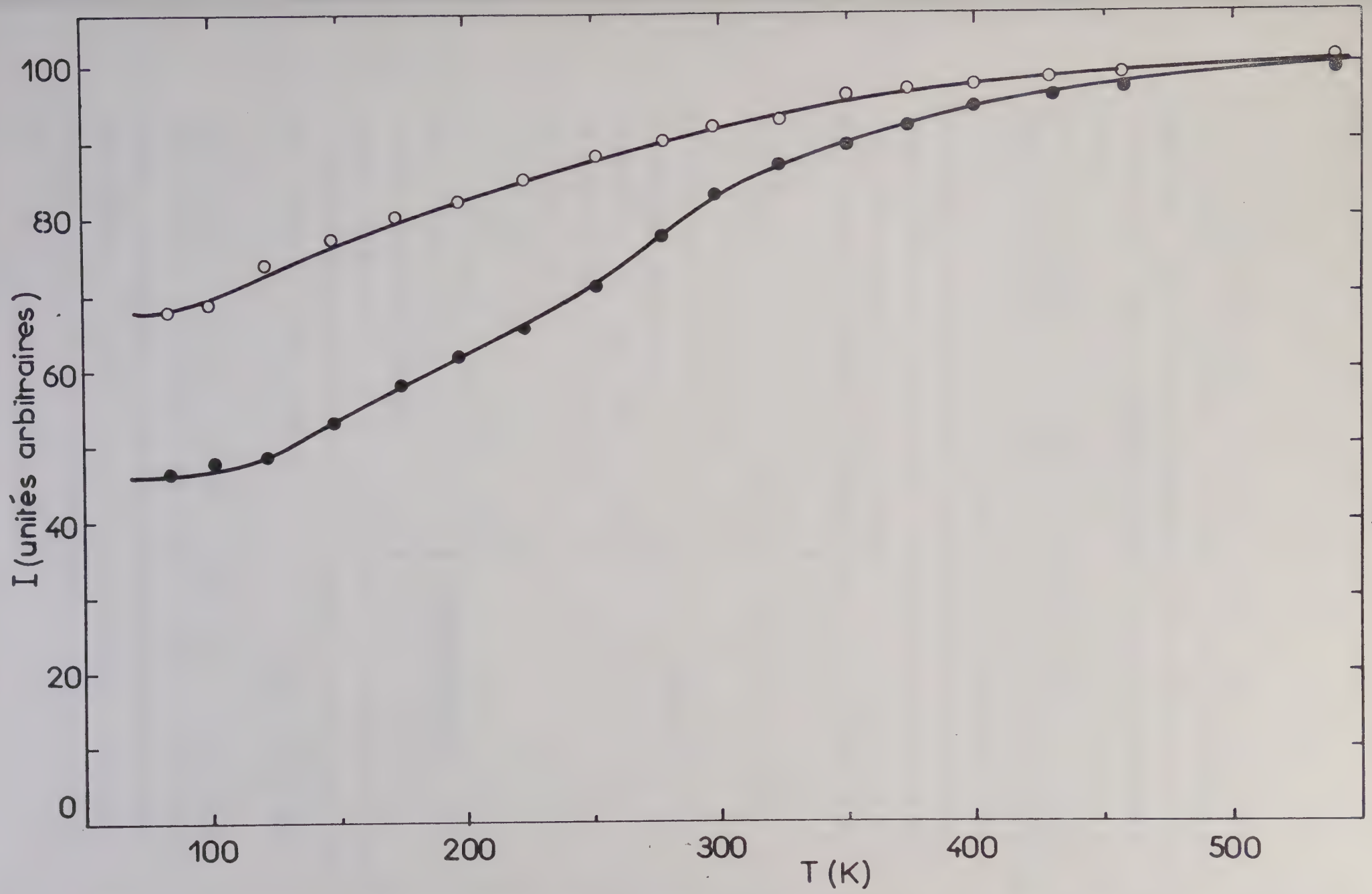


Figure 21 : Variation avec la température, de l'intensité d'émis de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$ (○) et $La_{0,60}Ce_{0,40}PO_4$ (●) sous excitation 2150 Å.

Les niveaux les plus bas de la configuration $4f^8$ ont été identifiés par K.S. THOMAS, S. SINGH et G.H. DIEKE[37]. Sous l'influence du couplage spin - orbite, le niveau fondamental ^7F se décompose en 7 sous-niveaux dont l'ordre énergétique croissant est, d'après la règle de HUND : $^7F_6$, $^7F_5$, $^7F_4$, $^7F_3$, $^7F_2$, $^7F_1$ et ^7F_o. L'excitation de l'ion Tb^{3+} conduit à une configuration $4f^7 5d$. Bien que les transitions dipolaires électriques entre les configurations f^n soient interdites dans les ions terres-rares libres, les transitions correspondantes peuvent néanmoins avoir lieu lorsque ces ions se trouvent introduits dans la matrice, par suite du mélange entre les états des configurations $4f^n$ et des états présentant une parité différente. La fluorescence de l'ion Tb^{3+} est due aux transitions provenant des niveaux supérieurs $^5D_3$ et $^5D_4$ vers les niveaux ^7F_J. (Schéma 3).

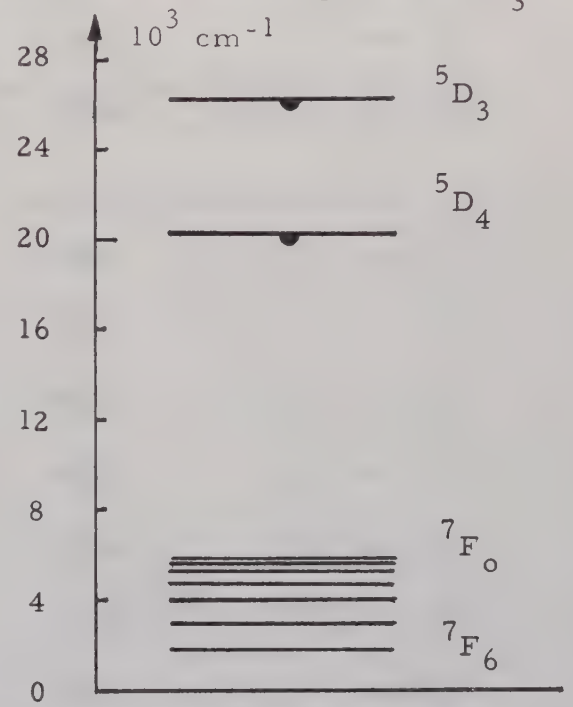


Schéma 3 : Niveaux mis en jeu dans l'émission de Tb^{3+}. (☛ niveaux émetteurs).

On a étudié le spectre de luminescence de l'ion Tb^{3+} à température ambiante sur le composé $La_{0,96}\ Tb_{0,04}\ PO_4$. La radiation excitatrice choisie était la raie 1850 Å du mercure pour laquelle on observait une excitation importante du terbium. On a tracé sur la figure 22 la répartition spectrale énergétique des transitions $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ et sur les figures 23 et 24 celle des transitions les plus intenses $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$. Les intensités lumineuses portées sur ces figures ont été obtenues en tenant compte de la sensibilité spectrale de la photocathode ainsi que de la transmission du monochromateur utilisé, et en normalisant à 100 l'intensité de la transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ qui est la plus forte pour cette concentration de terbium. On a fait apparaître sur les graphiques 22 et 23

les transitions correspondant aux bandes observées. Une étude plus détaillée[10] permet de mettre en évidence leur structure fine. On a porté sur le tableau 4 la longueur d'onde moyenne de ces différentes transitions, ainsi que leurs intensités relatives.

Transition	Longueur d'onde (Å)	nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité (U.A.)
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_6$	3800	26308	15
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_5$	4140	24148	8
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_4$	4360	22929	6
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_3$	4450	22466	0,6
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_2$	4720	21180	1,3
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$	4870	20528	24
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$	5440	18377	100
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$	5840	17118	16
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$	6200	16124	11
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_2$	6480	15420	ε
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_1$	6677	14970	ε
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_o$	6780	14740	ε

Tableau 4 : Longueurs d'onde, nombre d'ondes et intensité relative des transitions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ dans $La_{0,96}Tb_{0,04}PO_4$, sous excitation 1850 Å.

1 - 2 - 2. Influence de la longueur d'onde excitatrice.

Le spectre d'émission du terbium a été enregistré en irradiant le phosphate contenant 2% de terbium soit par la raie 1215 de

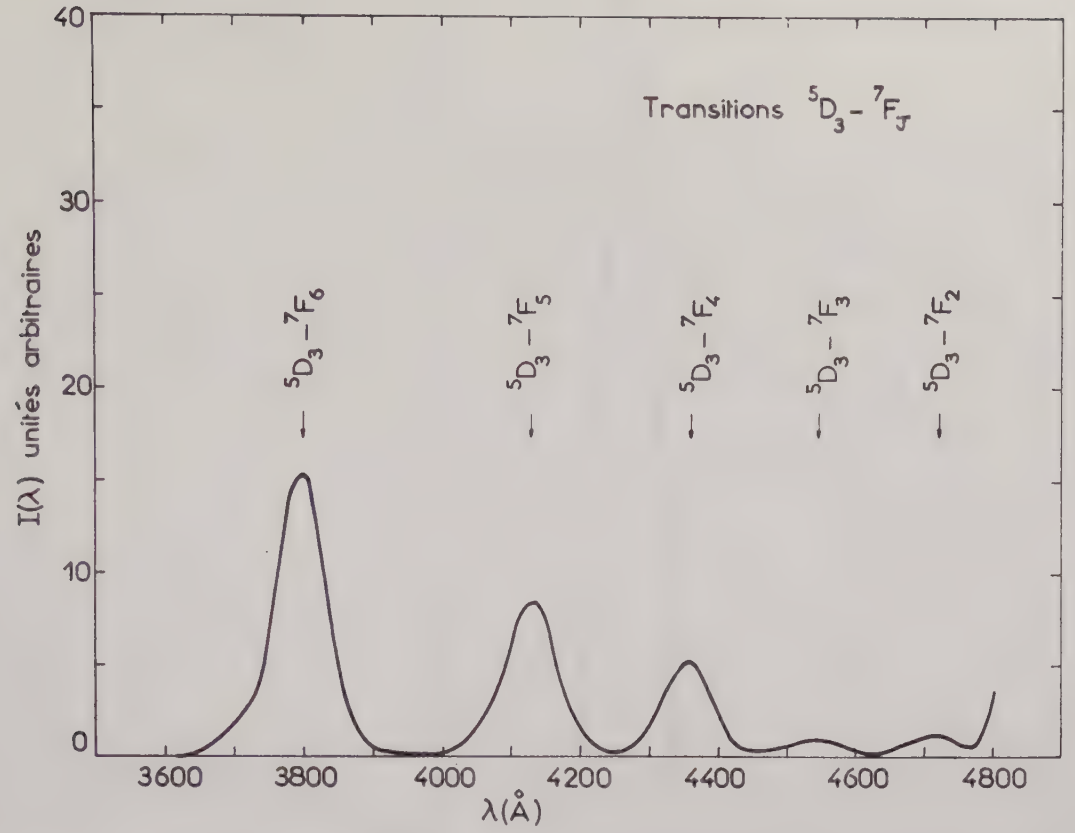


Figure 22 : Répartition spectrale énergétique des transitions $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$

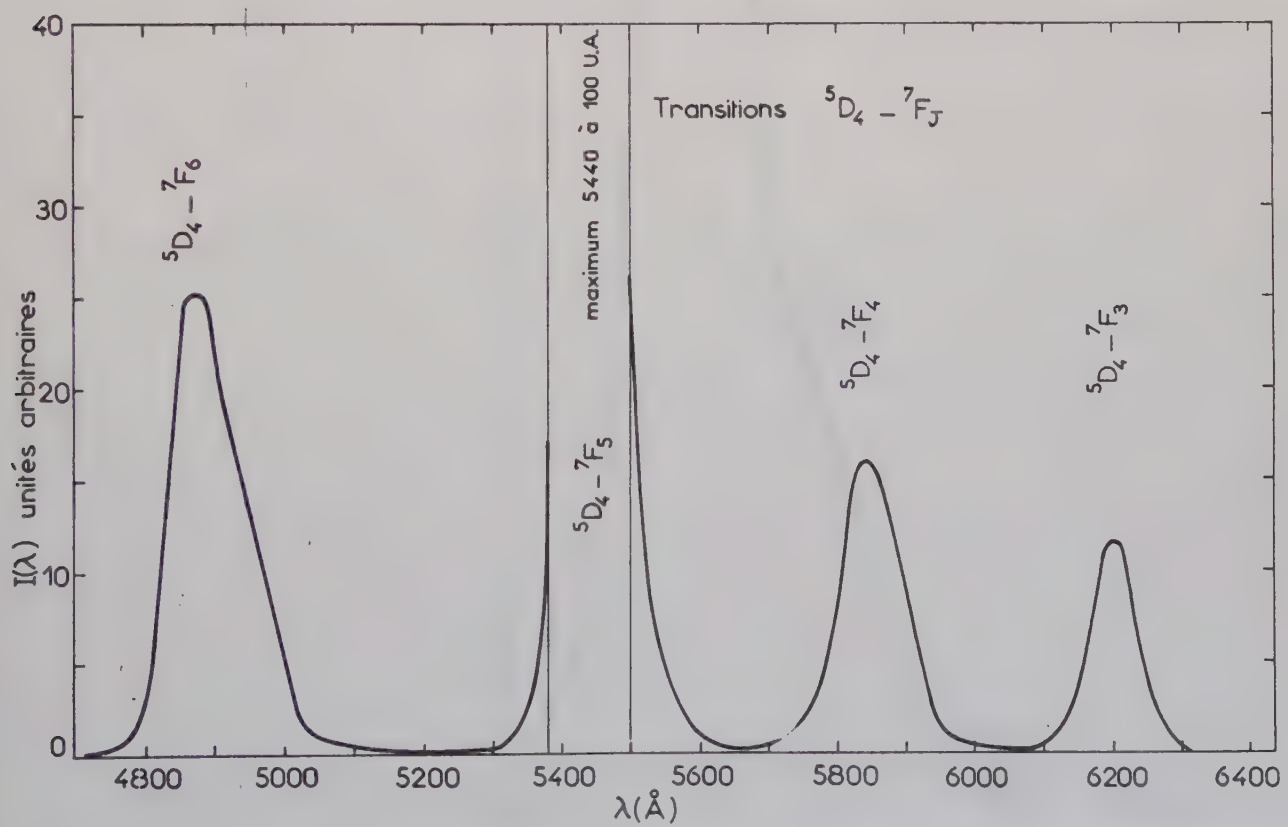


Figure 23 : Répartition spectrale énergétique des transitions $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$

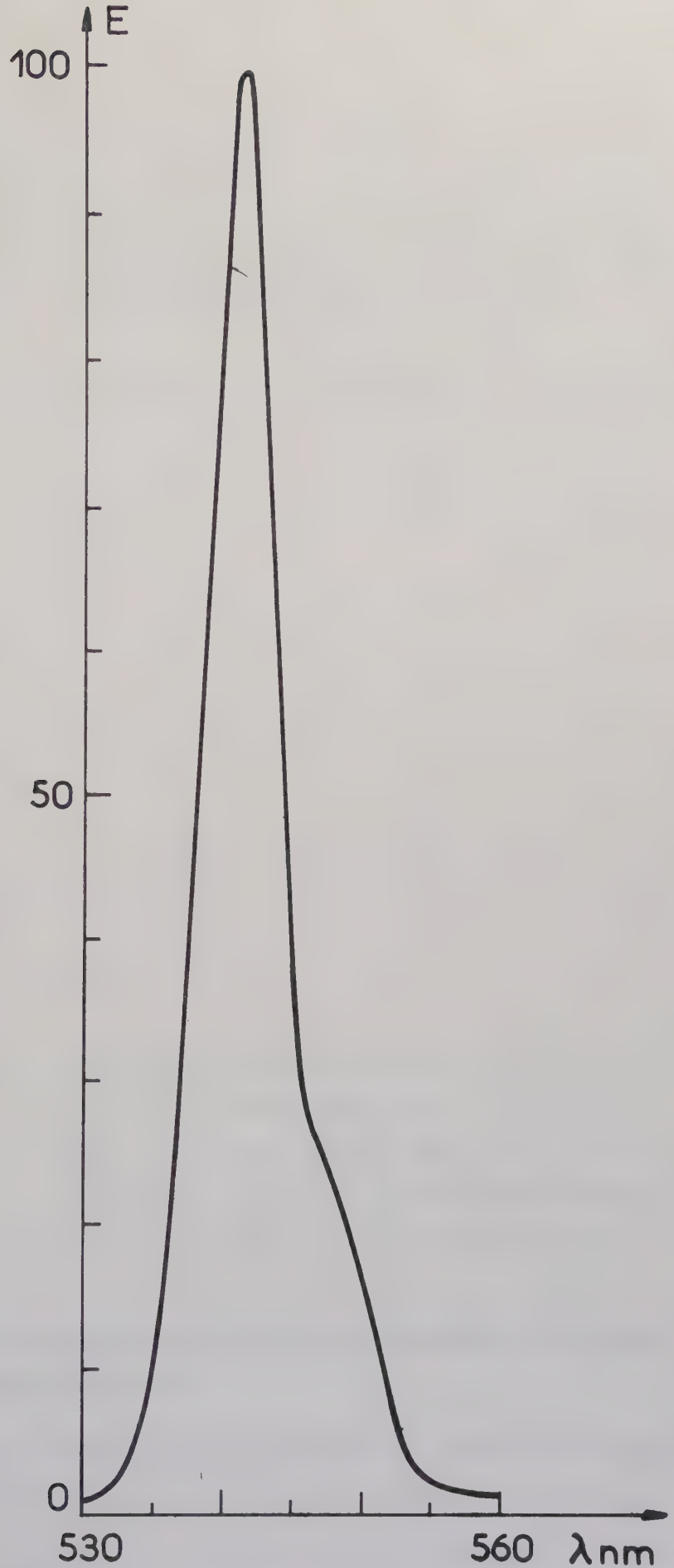


Figure 24 : Bandes d'émission $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$.

l'hydrogène soit par la raie 1850 Å du mercure. On a regroupé dans le tableau 5 les intensités relatives des transitions les plus intenses sous excitation 1215 Å (i) et 1850 Å (i, i). On constate qu'aux incertitudes de mesure près, la répartition spectrale énergétique de l'émission est la même pour les deux longueurs d'onde excitatrices.

	(i)	(i , i)
$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$	48	49
$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	29	27
$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	14	15
$^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$	3,2	3,7
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	32	27
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	100	100
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	19	17
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	12	11

Tableau 5 : Intensités relatives des transitions $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ sous excitations 1215 Å (i) et 1850 Å (i, i) dans $La_{0,98}\ Tb_{0,02}\ PO_4$. La transition $^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ dont l'intensité est très faible n'a pas été reportée sur le tableau.

1 - 2 - 3. Influence de la concentration sur la répartition spectrale de l'émission du terbium.

Le spectre de luminescence de l'ion Tb^{3+} dans les composés $La_{1-y}\ Tb_y\ PO_4$ a été enregistré sous excitation 1850 Å pour des valeurs de y égales à 0,5 - 1 - 2 - 4 et 6%. Les intensités des photocourants après normalisation à 100 de celui qui correspond à la

transition $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$, ont été portées sur le tableau 6. On constate sur ce dernier, que lorsque la concentration en terbium augmente, les intensités relatives des transitions provenant du niveau $^5D_3$ diminuent par rapport à celles prenant naissance sur le niveau $^5D_4$.

	y = 0,005	y = 0,01	y = 0,02	y = 0,04	y = 0,06
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_6$	140	110	49	15	7
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_5$	82	59	27	8	4
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_4$	53	35	15	6	3
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_2$	14	9	3,7	1,3	1
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$	24	26	27	24	30
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$	100	100	100	100	100
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$	15	16	17	16	15
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$	10	11	11	11	12

Tableau 6 : Intensités relatives des transitions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ sous excitation 1850 Å dans $La_{1-y}Tb_yPO_4$ pour y = 0,005 , y = 0,01 , y = 0,02 , y = 0,04 et y = 0,06.

Par contre à l'intérieur de chacun des deux groupes de transitions ($^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$, ou $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$) , la répartition spectrale ne se trouve pas modifiée par la variation de la concentration en terbium.

1 - 2 - 4. Influence de la concentration sur les intensités des transitions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$.

L'effet de concentration sur le groupe de transitions provenant du niveau $^5D_4$ a été mesuré en isolant ces transitions de celles

issues du niveau $^5D_3$ à l'aide d'un filtre SOVIREL VJ 49. On a ainsi obtenu dans un premier temps et après correction du facteur de transmission du filtre, un photocourant proportionnel à l'intensité de luminescence du groupe des transitions issues du niveau $^5D_4$. Dans un deuxième temps on a comparé ce photocourant à celui obtenu en l'absence du filtre VJ 49, ce qui a permis de déduire l'effet de concentration sur le groupe des transitions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$. Les mesures ont été réalisées successivement sous excitation par les radiations λ =1850Å et λ = 2050 Å et pour des teneurs en terbium variant entre 0,05 et 15%. Les résultats obtenus après normalisation à 100, de l'intensité du photocourant dû à l'ensemble des transitions $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ du composé activé à 15% en Tb^{3+}, montrent (figure 25) que l'intensité du photocourant correspondant à ce groupe de transitions est maximale pour des teneurs de l'ordre de 10 à 12% (I = 104). Par contre, l'intensité du photocourant qui correspond à l'ensemble des transitions issues du niveau $^5D_3$ diminue rapidement. Un résultat semblable a été signalé par T. HOSHINA dans $Y_2O_3:Tb^{3+}$ /40/. Ce dernier attribue cet effet de concentration à un transfert d'énergie par résonance entre les niveaux $^5D_3 \longrightarrow {}^5D_4$ ($\Delta E \cong 5900\ cm^{-1}$) et $^7F_6 \longrightarrow {}^7F_o$ ($\Delta E' \cong 5800\ cm^{-1}$), dont il a calculé la probabilité.

1 - 2 - 5. Influence de la température sur l'intensité d'émission.

L'émission de l'ion Tb^{3+} a été étudiée entre 77 et 570 K pour différentes longueurs d'onde excitatrices (1215 Å - 1609 Å - 1800 Å - et 2100 Å), en opérant sur le composé $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$. Dans le domaine spectral comprenant les longueurs d'onde 1609 - 1800 et 2100 Å l'intensité de l'émission varie peu avec la température, comme on s'en rend compte sur la figure 26. Si elle est excitée par la radiation 1215 Å, l'intensité de luminescence décroît, au contraire, lorsque la température passe de 77 à 550 K (figure 27). On voit de plus sur cette figure apparaitre plusieurs pics de thermoluminescence au voisinage de 173 K. La profondeur de piège déterminée par la méthode de la " montée initiale " est de 0,16 eV pour le pic le plus intense.

1 - 3. SPECTRES D'EMISSION DES COMPOSES $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$.

1 - 3 - 1. Analyse du spectre de luminescence.

On peut voir sur le tableau 7, que sous excitation par la raie 2537 Å, le spectre d'émission du composé $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ comprend les deux bandes d'émission 3150 et 3360 Å caractéristiques de l'ion Ce^{3+}, ainsi que l'ensemble des bandes d'émission de l'ion Tb^{3+}.

Transitions	λ(Å)	I (Unités arbitraires)
Cérium		
$^2D_{3/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$	3150	113
$^2D_{3/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$	3360	82
Terbium		
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_6$	3800	8
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_5$	4140	5,5
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_4$	4360	3
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_2$	4720	1
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$	4870	26
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$	5440	100
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$	5840	16
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$	6200	12

Tableau 7 : Intensités des principales raies observées dans le spectre de luminescence de $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ sous excitation 2537 Å et à 300 K. La valeur 100 a été prise pour l'intensité de la transition $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$.

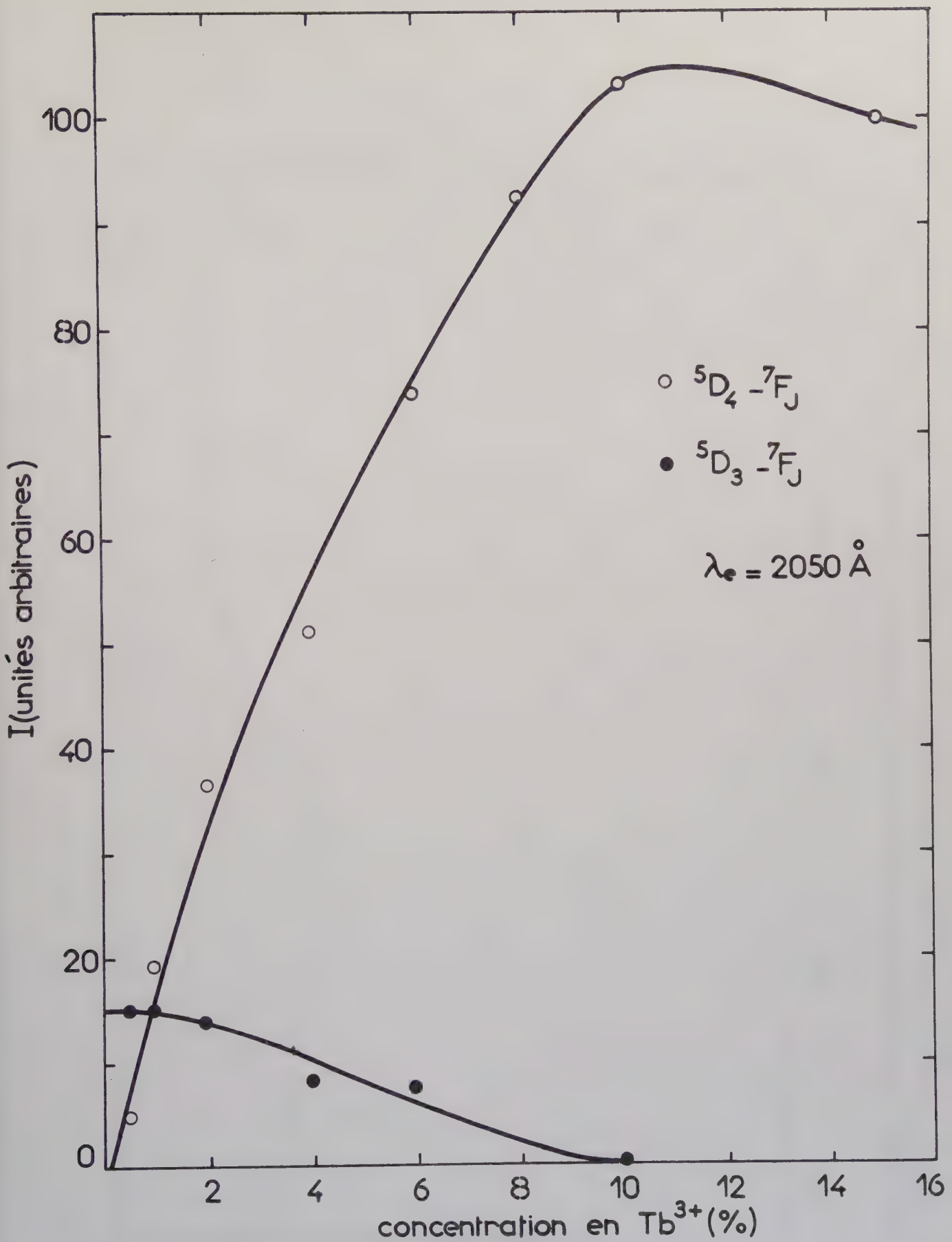


Figure 25 : Variation, avec la concentration en Tb^{3+} de l'intensité d'émission des transitions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ (●) et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ (○) dans $La_{1-y}\,Tb_y\,PO_4$

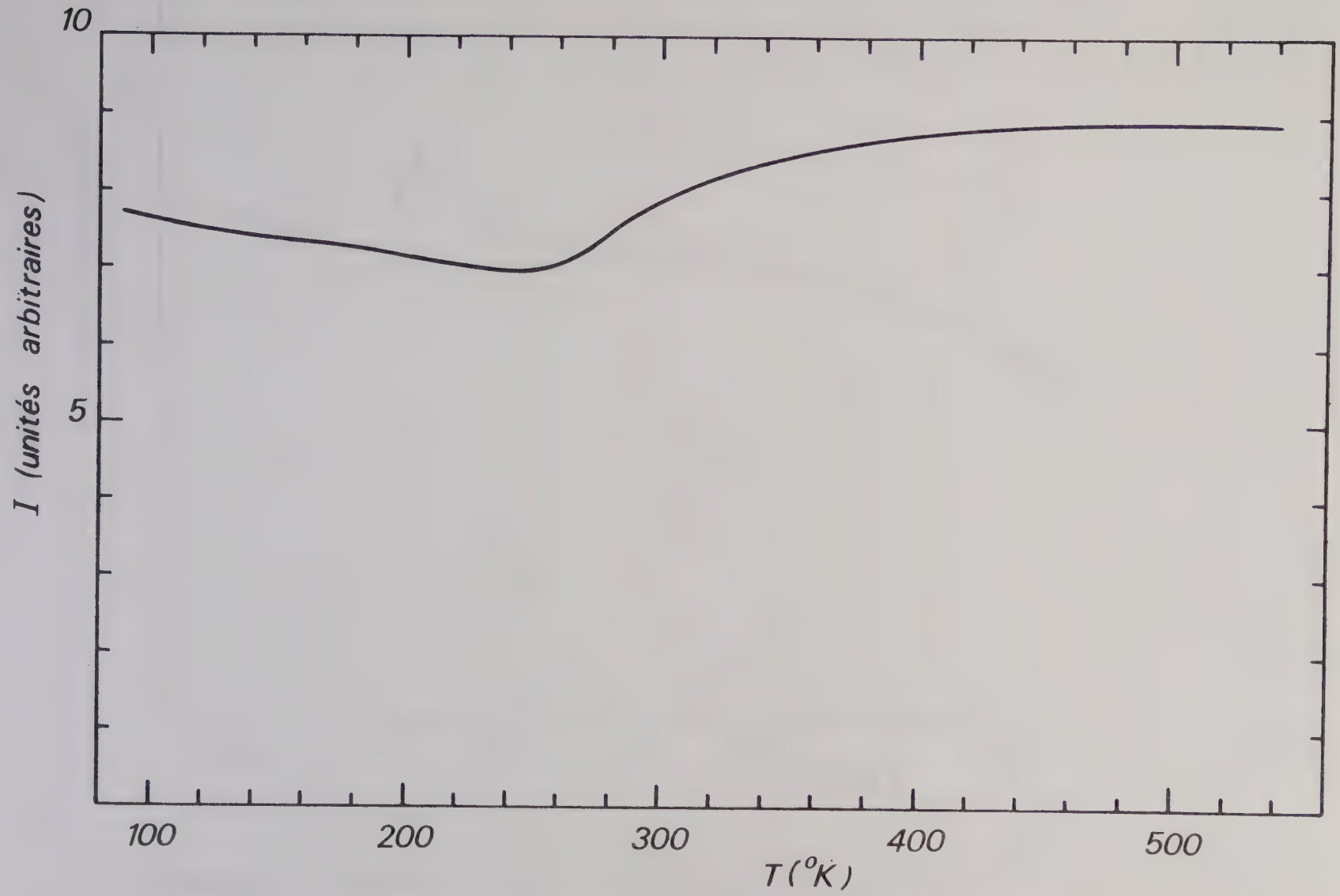


Figure 26 : Variation, avec la température, de l'intensité de l'émission de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ sous excitation 2100 Å.

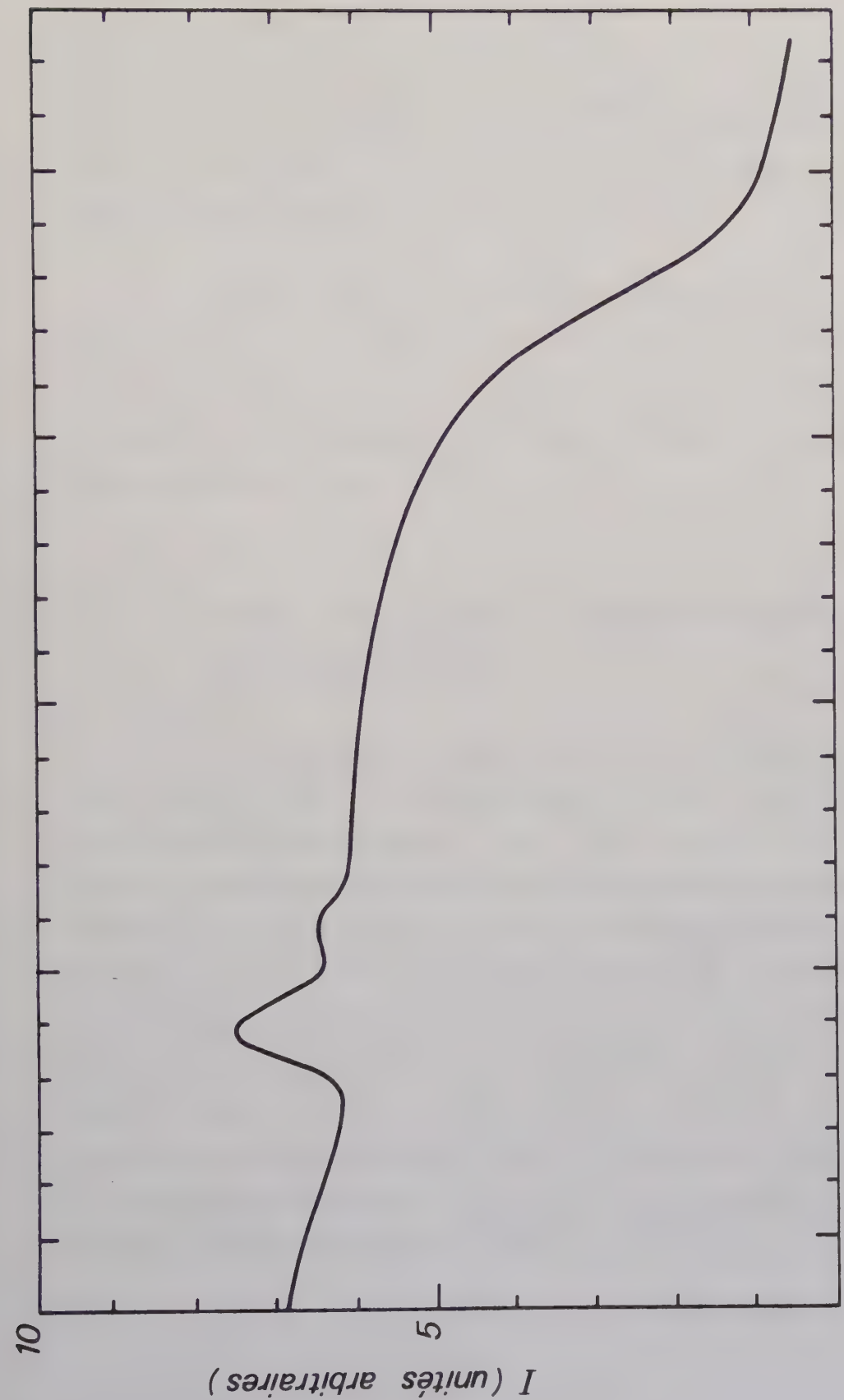


Figure 27 : Variation, avec la température, de l'intensité de l'émission de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ sous excitation 1215 Å.

On constate, qu'à ces concentrations en cérium et terbium, les intensités des deux bandes de Ce^{3+} sont du même ordre que celles de la transition la plus intense du terbium, et qu'en outre, la répartition de l'énergie dans le spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} ne se trouve pas modifiée par rapport à celle que l'on avait obtenue pour le composé $La_{0,94}Tb_{0,06}PO_4$, sous excitation 2050 Å.

Il est à remarquer que le spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} a pu être étudié avec le composé mixte sous excitation 2537 Å, ce qui n'avait pas été le cas avec l'échantillon contenant seulement du terbium. L'excitation de cet ion pour cette longueur d'onde se produit donc par l'intermédiaire de l'ion Ce^{3+}.

1 - 3 - 2. Influence de la longueur d'onde excitatrice sur la répartition spectrale de l'émission.

On a comparé les spectres émis par l'échantillon $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ à la température ambiante en excitant le produit par les différentes radiations 1215 , 1850 et 2537 Å. Les résultats sont regroupés dans le tableau 8, où sont portées les intensités des transitions du cérium et des transitions les plus intenses du terbium en normalisant à 100 celles de la transition $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$. On remarque sur ce tableau, qu'aux incertitudes de mesure près, les intensités relatives des raies du terbium ne se trouvent pas modifiées lorsque la longueur d'onde excitatrice croît de 1215 Å à 2537 Å. Par contre, les intensités relatives des deux bandes du cérium par rapport à celle de la transition de référence $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ du terbium, diminuent lorsque l'excitation passe de 2537 Å à 1215 Å.

	1215 Å	1850 Å	2537 Å
$^2D_{3/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$(3150 Å)	24	106	113
$^3D_{3/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$(3360 Å)	18	78	82
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_6$(3800 Å)	7	7	8
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_5$(4140 Å)	5,4	4	5,5
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_4$(4360 Å)	2,7	3	3
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$(4870 Å)	23	22	26
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$(5440 Å)	100	100	100
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$(5840 Å)	20	17	16
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$(6200 Å)	13	11	12

Tableau 8 : Influence de la longueur d'onde excitatrice sur les intensités des transitions des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$. Les intensités sont exprimées en unités arbitraires en ramenant à 100 celle de la transition $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$.

1 - 3 - 3. Influence des concentrations en cérium sur le spectre de luminescence.

On a porté dans le tableau 9 les intensités relatives, (dans la condition de normalisation indiquée précédemment) des principales

bandes d'émission du composé mixte, sous excitation 2537 Å pour une même teneur en terbium (y = 0,05), mais pour deux concentrations différentes en cérium : x = 0,01 et x = 0,60. On peut constater que si la répartition spectrale des bandes d'émission de l'ion Tb^{3+} est pratiquement la même dans les deux cas, en revanche, lorsque la teneur en cérium passe de 1 à 60%, les intensités relatives des bandes de fluorescence de cet ion diminuent de moitié.

	(i)	(i,i)
$^2D_{3/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$ (3150 Å)	113	63
$^2D_{3/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$ (3360 Å)	82	47
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_6$ (3800 Å)	8	8
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_5$ (4140 Å)	5,5	5
$^5D_3 \longrightarrow {}^7F_4$ (4360 Å)	3	2,5
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$ (4870 Å)	26	23
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ (5440 Å)	100	100
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$ (5840 Å)	16	15
$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$ (6200 Å)	12	12

Tableau 9 : Répartition spectrale énergétique de l'émission sous excitation 2537 Å dans les composés $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ (i) et $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ (i,i).

Si l'on calcule le rapport $\frac{I_{x,y}}{I_x}$, de l'intensité de luminescence - $I_{x,y}$ - de l'émission du cérium dans le composé mixte, à l'intensité correspondante I_x dans le composé ne contenant que du cérium on obtient respectivement $\frac{I_{x,y}}{I_x} = 0,24$ et $\frac{I_{x,y}}{I_x} = 0,44$ pour les échantillons $x = 0,60$, $y = 0,05$ et $x = 0,05$, $y = 0,05$. On remarque qu'en présence de terbium, l'intensité émise par le cérium est plus faible que dans le composé ne contenant pas cet élément. Ceci montre qu'une fraction importante de l'énergie absorbée par le cérium est transférée au terbium, et que cette fraction d'énergie transférée, à concentration en terbium constante, est d'autant plus grande que la concentration en cérium est plus élevée. /10 - 35/

La variation de l'intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de la concentration en cérium a été étudiée sous excitation 2510 Å. Les résultats ont montré que la concentration de cérium pour laquelle l'émission du terbium est maximale correspondait à $x = 0,30$ pour le composé $y = 0,05$. /10/

1 - 3 - 4. Influence de la concentration en terbium sur le spectre d'émission des composés mixtes.

1) Effet de la variation de la concentration en terbium sur son émission.

Cette étude a été réalisée sur le phosphate contenant 20% de cérium; elle a montré que sous excitation 2537 Å, la concentration en terbium correspondant au maximum d'émission était de l'ordre de 10% dans les composés $La_{0,80-y}Ce_{0,20}Tb_yPO_4$ (figure 28).

2) Influence de la concentration en terbium sur l'émission du cérium.

La figure 29, relative au composé $La_{0,80-y}Ce_{0,20}Tb_yPO_4$ représente la variation en fonction de la concentration en terbium

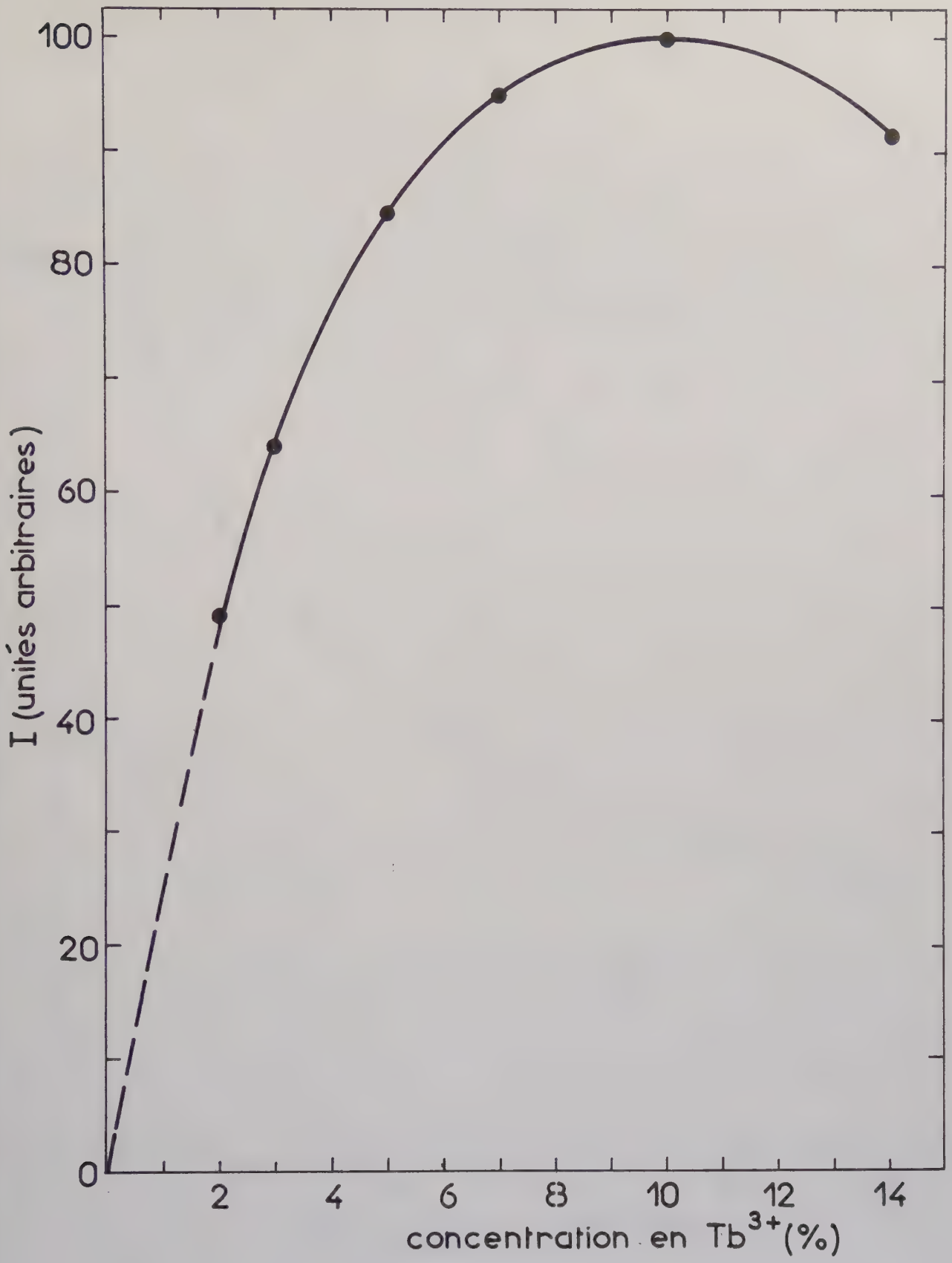


Figure 28 : Influence de la concentration en Tb^{3+} sur son intensité d'émission dans $La_{0,80-y}Ce_{0,20}Tb_yPO_4$.

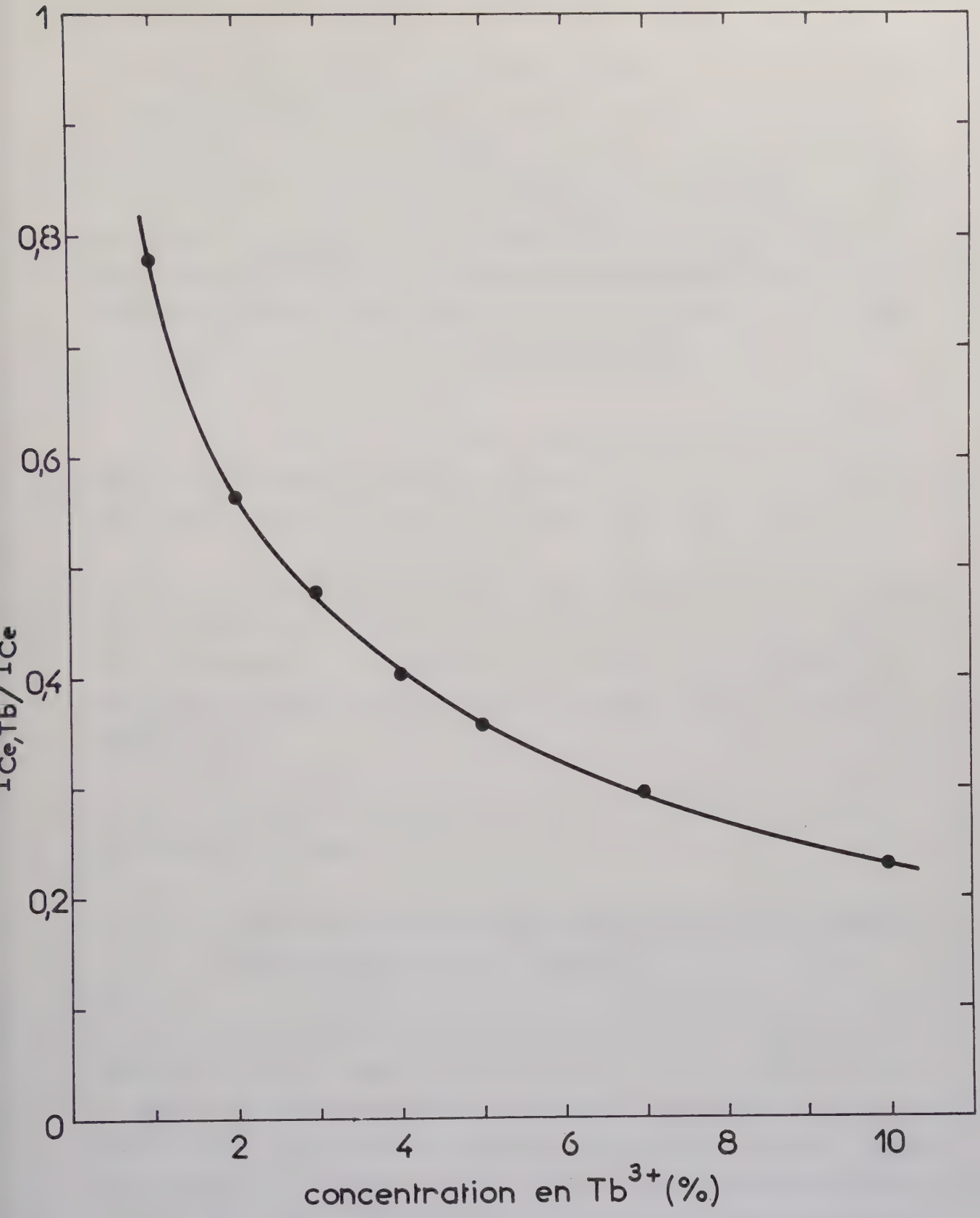


Figure 29 : Variation, en fonction de la concentration en Tb^{3+}, du rapport $I_{Ce,Tb}/I_{Ce}$ dans les composés $La_{0,75-y}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$ sous excitation 2537 Å.

du rapport $I_{Ce,Tb}/I_{Ce}$, sous excitation 2537 Å, $I_{Ce,Tb}$ désignant l'intensité de l'émission du cérium dans le composé mixte étudié $La_{0,80-y}Ce_{0,20}Tb_yPO_4$. On peut voir sur ce graphique que l'intensité de l'émission de l'ion cérium décroît lorsque la teneur en terbium augmente. Ce résultat confirme l'existence d'un transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} puisqu'à cette longueur d'onde excitatrice le terbium n'absorbe pas. L'ion cérium sera donc par la suite appelé ion donneur tandis que le terbium sera l'ion accepteur.

On peut, en définitive, résumer comme suit l'influence des concentrations en donneur et en accepteur sur le transfert d'énergie observé entre le cérium et le terbium dans les phosphates étudiés.

- 1°) La teneur en donneur joue un rôle important sur le transfert d'énergie vers l'ion accepteur; en effet, la concentration en cérium qui correspond au maximum de l'émission de l'accepteur (Tb^{3+}) doit être d'autant plus grande que la concentration en terbium est plus faible.

- 2°) La concentration en terbium pour laquelle le transfert d'énergie est maximal est d'environ 10%.

1 - 3 - 5. Influence de la température sur les intensités des spectres d'émission des ions Ce^{3+} et Tb^{3+}.

Les variations thermiques des intensités d'émission des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ sont portées sur la figure 30. Quand la température s'élève l'intensité de luminescence de l'ion Tb^{3+} augmente tandis que la luminescence de l'ion Ce^{3+} décroît. Ce résultat a été constaté quelle que soit la longueur d'onde excitatrice 2540, 2100, 1800, 1609 et 1215 Å. Lorsque l'excitation est produite par cette dernière radiation, on observe également, pour l'émission du terbium, le pic de thermoluminescence que l'on avait mis en évidence avec le composé $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ (figure 31). Des varia-

tions thermiques analogues ont été observées avec les phosphates contenant 100 , 20 , 5% de cérium, pour une même teneur (5%) en terbium. On a constaté que ces variations thermiques étaient d'autant plus fortes que la teneur en cérium était plus élevée. Il semble donc d'après ces résultats, que l'on puisse conclure que le rendement de transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} croît en même temps que la température.

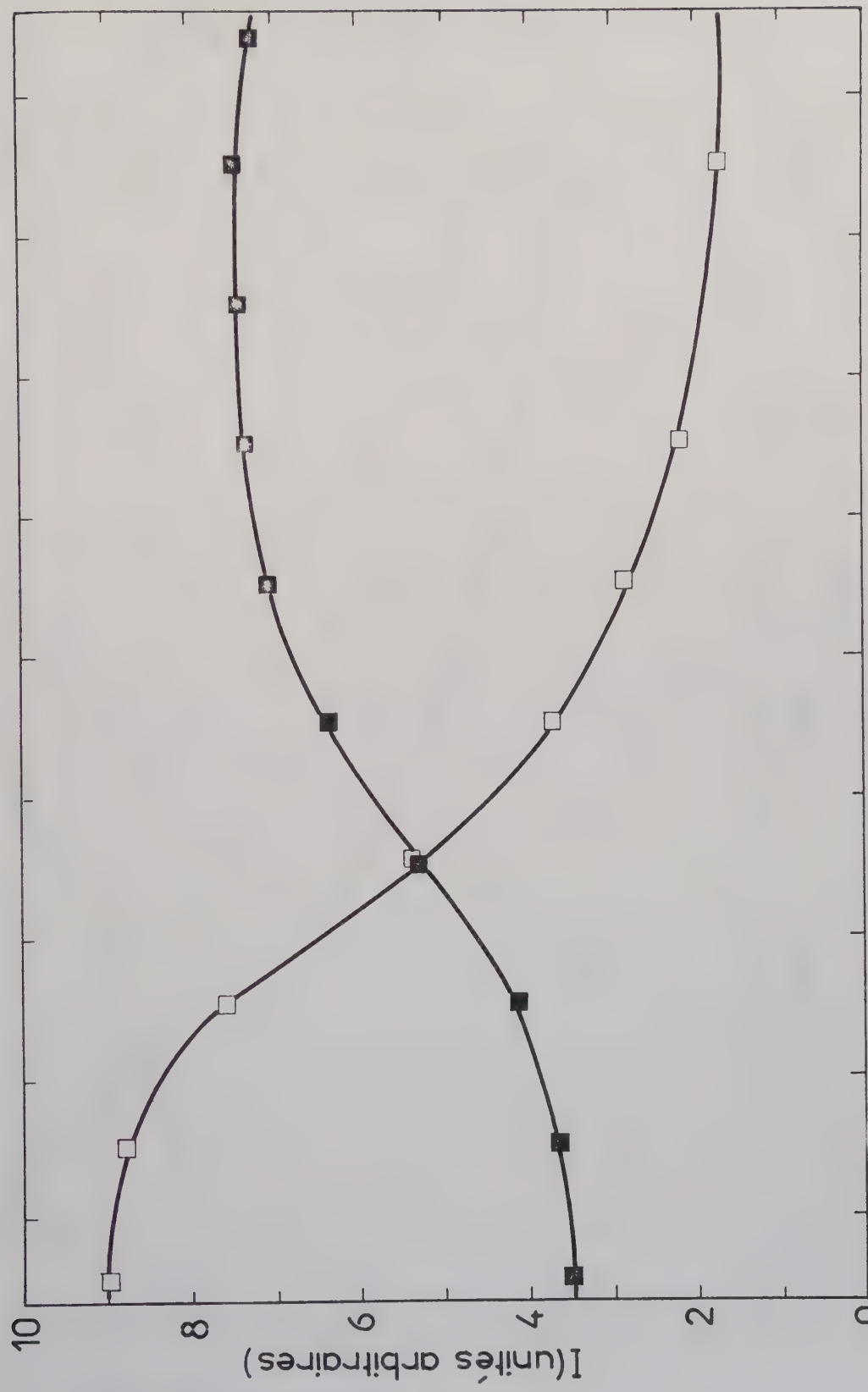


Figure 30 : Variation avec la température des intensités des émissions de l'ion Ce^{3+} (carrés vides) et Tb^{3+} (carrés pleins) dans le composé $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$

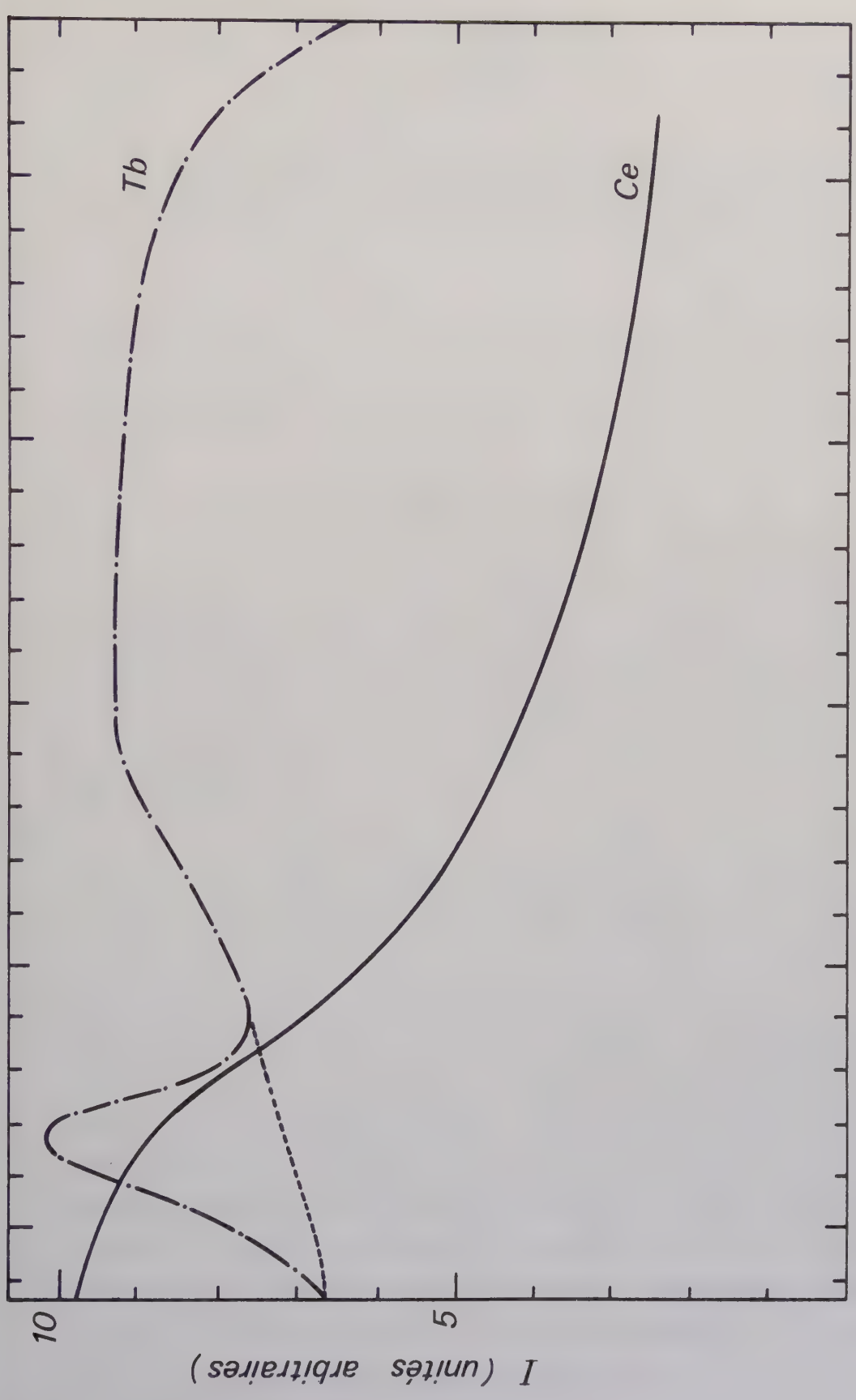


Figure 31 : Variations, avec la température, des émissions des ions Tb^{3+} (traits - points) et Ce^{3+} (trait continu) dans $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$, sous excitation 1215 Å.

CHAPITRE 2

ETUDE DES RENDEMENTS QUANTIQUES DE LUMINESCENCE.

2 - 1. RENDEMENTS QUANTIQUES DE LUMINESCENCE DES COMPOSES $La_{1-x}Ce_xPO_4$.

2 - 1 - 1. Rendements quantiques apparents.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons dont les concentrations en cérium étaient $x = 0,01$, $x = 0,05$ et $x = 1$. Le domaine d'excitation s'étendait de 860 Å à 2900 Å, et la méthode utilisée était celle décrite dans la première partie. Comme le rendement quantique apparent de luminescence est relié aux intensités $I_{\lambda p}$ et $I_{\lambda s}$ par la formule :

$$\eta'_{\lambda p} = \frac{I_{\lambda p}}{I_{\lambda s}} \quad \frac{K_s}{K_p} \quad \eta'_{\lambda s}, \qquad 2.3.$$

on a fait figurer dans le tableau 1 les longueurs d'onde des maximums d émission λ_m, les valeurs des coefficients K_p de sensibilité spectrale, ainsi que les coefficients $\eta'_{\lambda s} \cdot \frac{K_s}{K_p}$. On remarquera que ce dernier coefficient est indépendant de la longueur d'onde excitatrice, puisque $\eta'_{\lambda s}$ est constant dans tout le domaine exploré. Enfin on a pris la même valeur du coefficient K_p quelles que soient la concentration en cérium et la longueur d'onde excitatrice, puisque, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent la répartition spectrale de l'émission du cérium varie peu avec ces deux paramètres.

	λ_m (Å)	K_p	$\eta'_{\lambda s} \frac{K_s}{K_p}$
Salicylate	4200	1, 82	0, 53
$La_{1-x}Ce_xPO_4$	3150 3400	0, 82	1, 18

Tableau 1 : Valeurs des coefficients de sensibilité spectrale et du coefficient $\frac{K_s}{K_p} \eta'_{\lambda s}$ de la relation 2.3.

Les courbes de variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique apparent de luminescence sont tracées sur les figures 32 à 34.

2 - 1 - 2. Rendements quantiques vrais / 34 /.

On a vu dans la première partie que le rendement quantique vrai s'exprimait en fonction du rendement quantique apparent au moyen de la relation :

$$\eta_{\lambda vp} = \eta'_{\lambda p} \frac{1}{1 - \rho_p} \frac{2}{1 + R_{\infty p}} \qquad 2.4$$

L'examen des courbes 32 à 34 montre que les rendements quantiques apparents présentent les mêmes bandes quelle que soit la concentration en cérium. De ce fait et comme la détermination des facteurs de réflexion diffuse apparaissant dans 2.4 est délicate dans le domaine spectral d'excitation 800 - 2000 Å, on s'est borné à étudier le rendement quantique vrai sur deux échantillons: Le phosphate $La_{0,90}Ce_{0,05}PO_4$, et celui ne contenant pas de lanthane $CePO_4$.

On a reporté en traits discontinus, sur les figures 35 et 36 la variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du coefficient de réflexion diffuse.

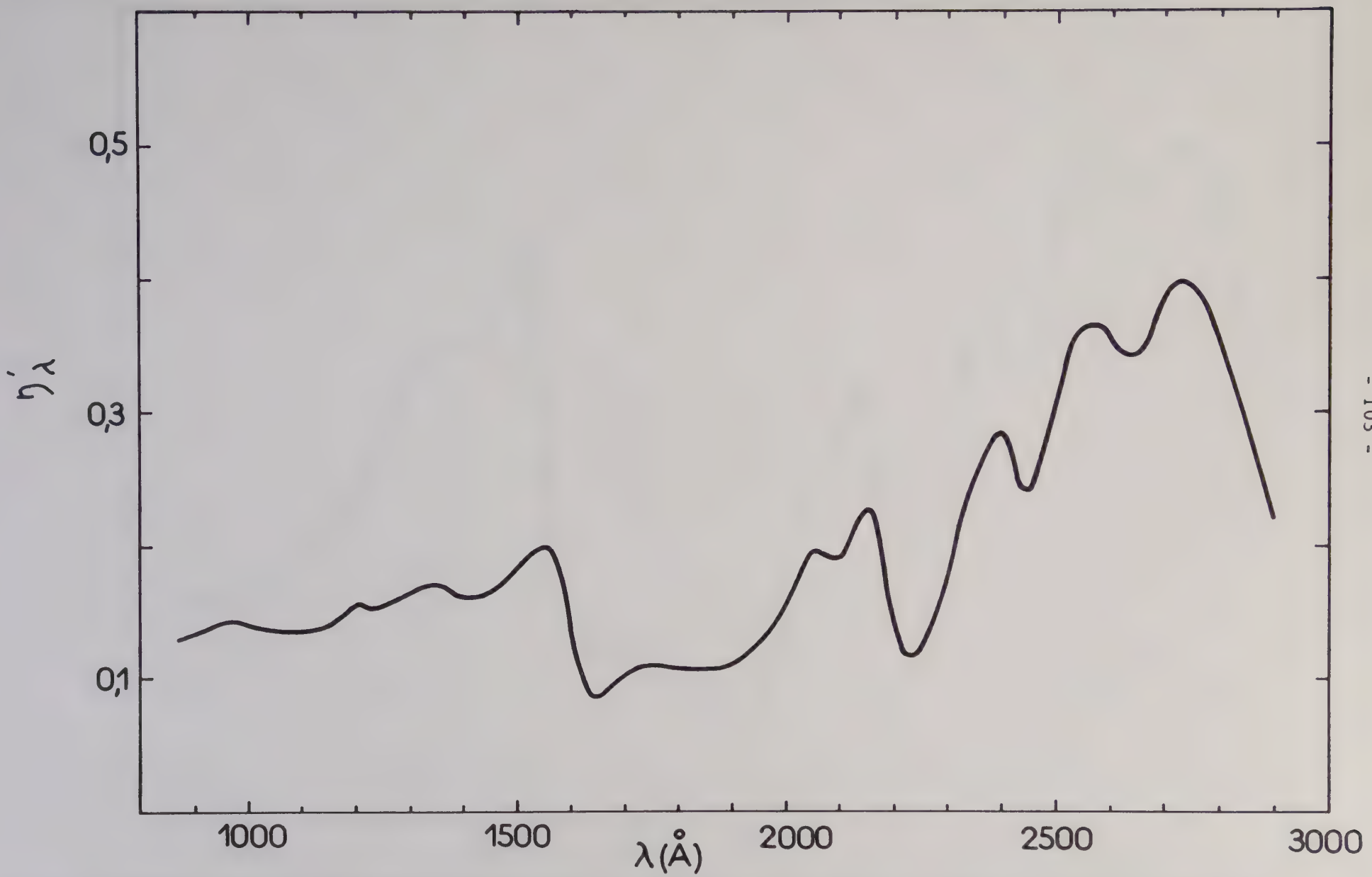


Figure 32 : Variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique apparent de l'émission du cérium dans $La_{0,99}Ce_{0,01}PO_4$

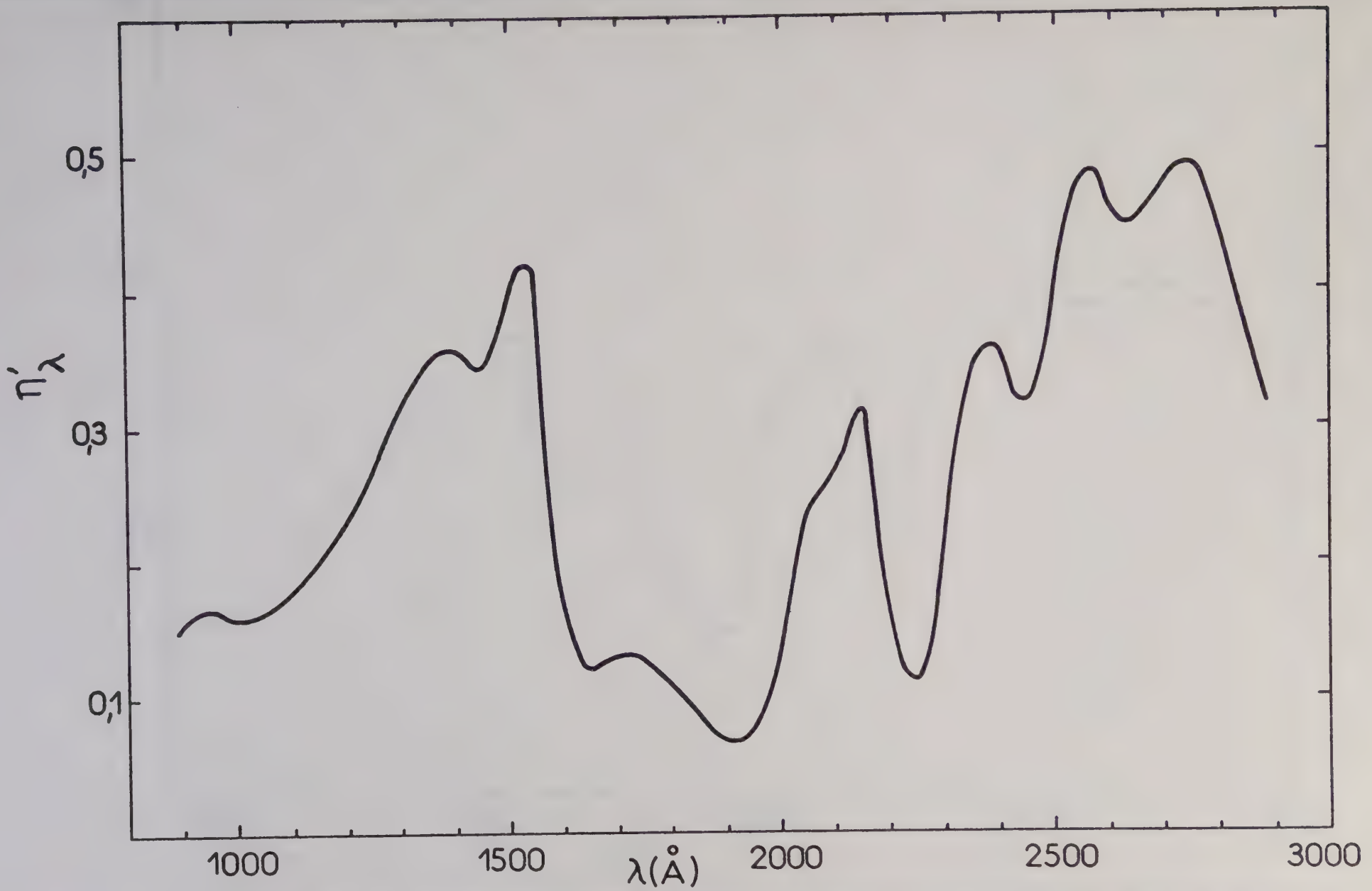


Figure 33 : Variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique apparent de l'émission du cérium dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$

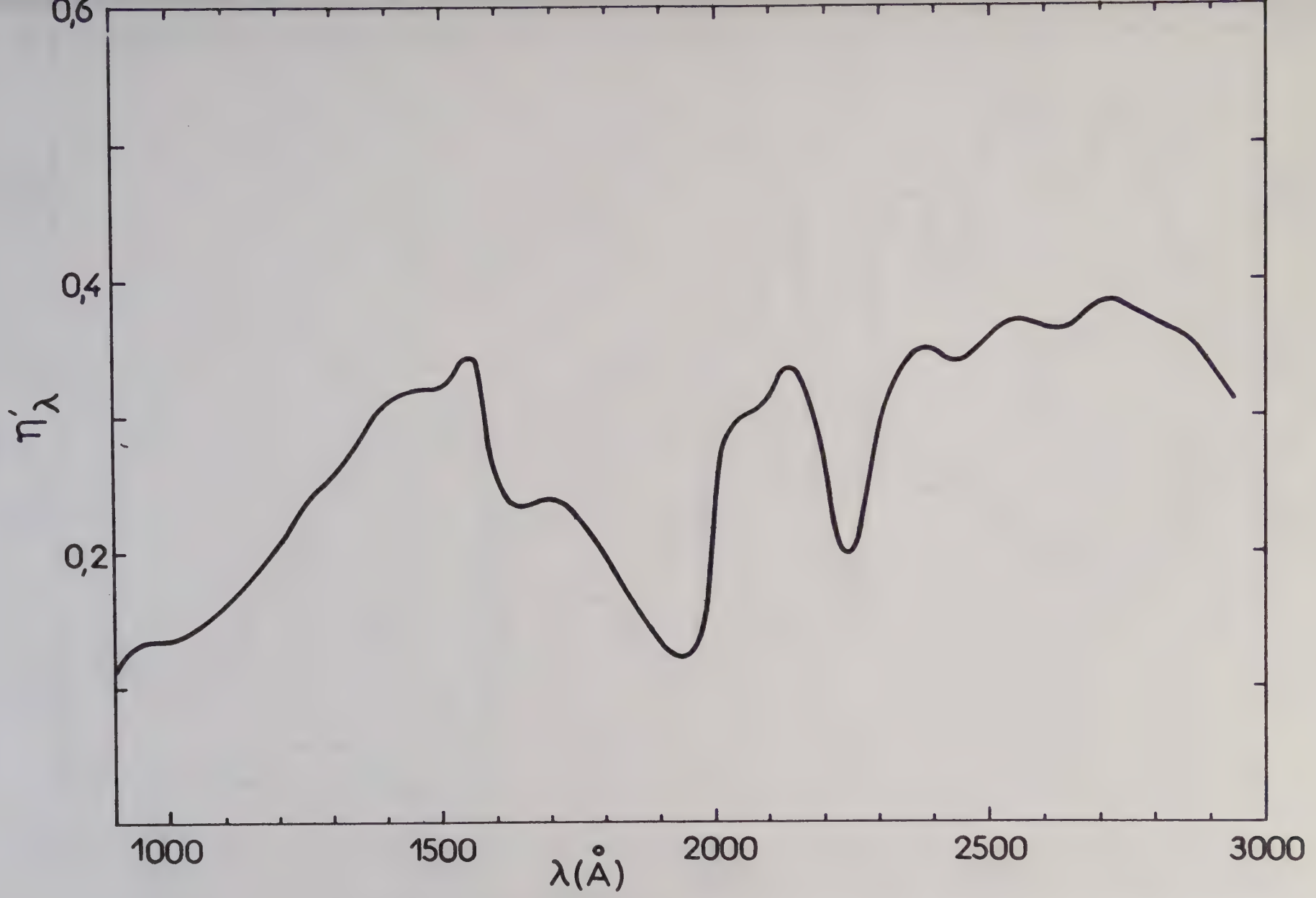


Figure 34 : Variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique apparent de l'émission du cérium dans $CePO_4$

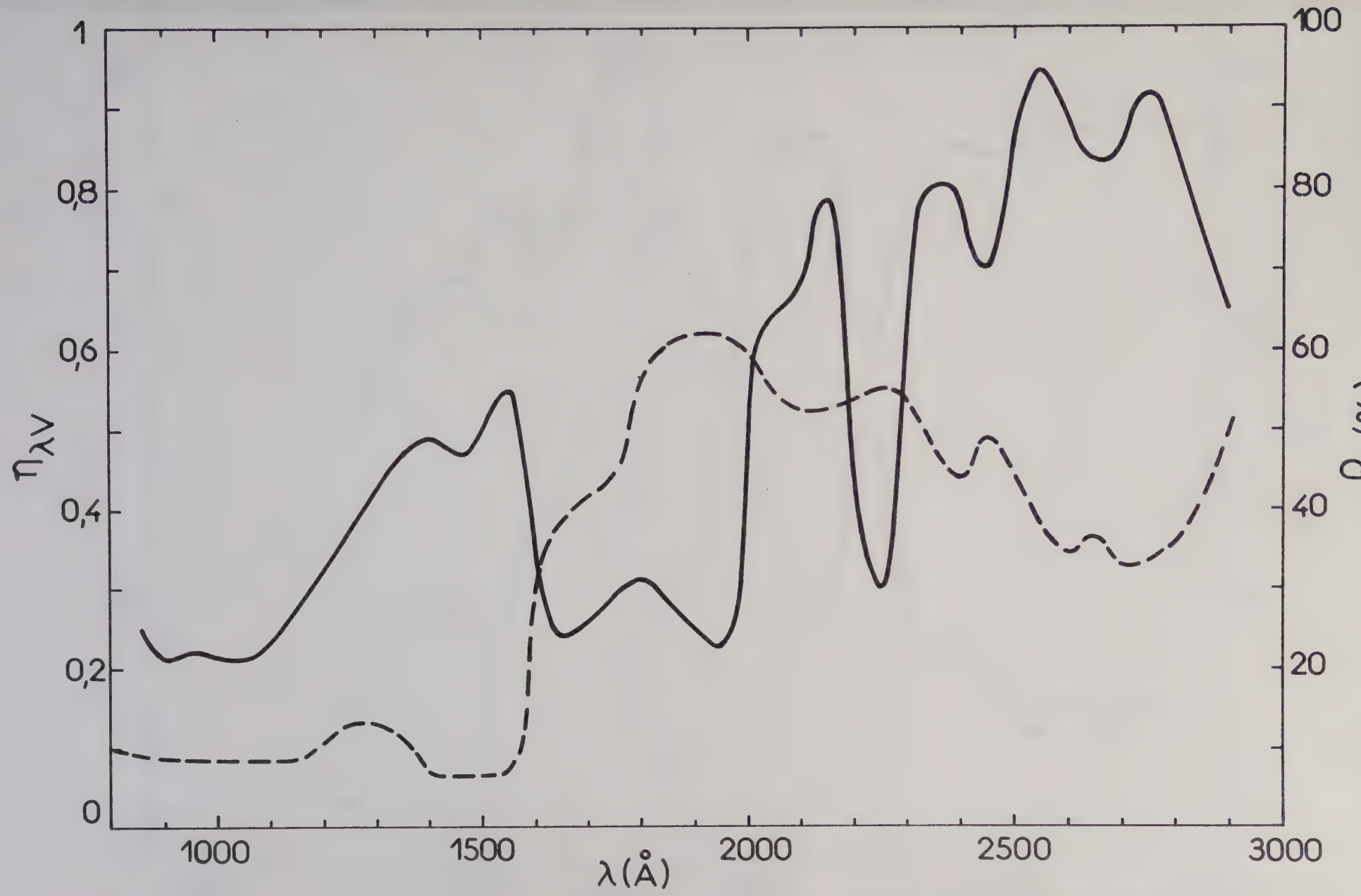


Figure 35 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique vrai de l'émission du cérium dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$ (trait plein) et du coefficient de réflexion diffuse (trait discontinu).

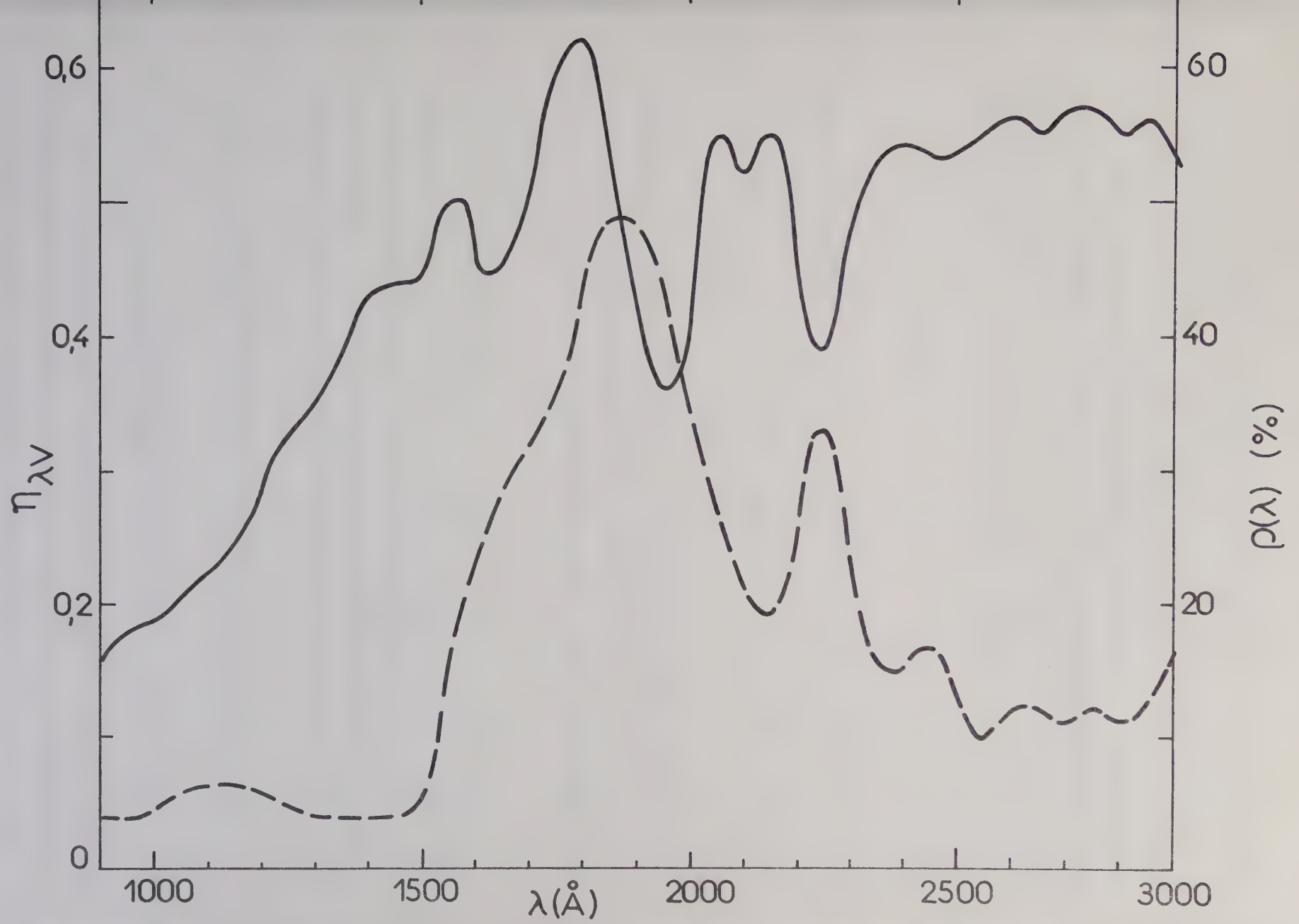


Figure 36 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique vrai du composé $CePO_4$ (trait plein) et du facteur de réflexion diffuse (trait discontinu).

Pour atteindre la valeur vraie du rendement quantique de luminescence on doit tenir compte de l'autoabsorption du phosphor pour son émission propre, c'est-à-dire mesurer le coefficient de réflexion R_∞ pour l'émission de fluorescence. Les valeurs des coefficients R_∞ et des termes correctifs $2/1 + R_\infty$, déterminés pour les radiations incidentes $\lambda = 3150$ et $\lambda = 3400$ Å, dans le cas des deux phosphates mentionnés sont consignées dans le tableau 2.

	R_∞	$2/1 + R_\infty$
$La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$	0,57	1,27
$CePO_4$	0,51	1,33

Tableau 2 : Valeurs du coefficient de réflexion diffuse pour les longueurs d'onde 3150 et 3400 Å, et du coefficient $2/1+R_\infty$ pour les composés $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$ et $CePO_4$.

Connaissant les valeurs de $1/1 - \rho_\lambda$ et de $2/1 + R_\infty$ pour le salicylate et pour le phosphor étudié, on peut calculer le rendement quantique vrai à partir du rendement quantique apparent. Les variations de $\eta_{\lambda v}$ avec la longueur d'onde sont représentées en trait plein, pour chacun des produits étudiés, sur les figures 35 et 36.

2 - 2. RENDEMENTS QUANTIQUES DES COMPOSES $La_{1-y}Tb_yPO_4$.

2 - 2 - 1. Rendements quantiques apparents.

Le rendement quantique apparent dans le domaine spectral d'excitation 860 à 2900 Å a été étudié sur plusieurs échantillons dont les concentrations en terbium variaient entre 1 et 10%. Les

valeurs des coefficients de sensibilité spectrale K_p correspondant à l'émission globale de l'ion Tb^{3+}, (transitions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$) pour les différentes concentrations sont portées dans le tableau 3 ; on a aussi fait figurer sur ce tableau la valeur du coefficient K du salicylate de sodium, ainsi que les rapports $\eta'_{\lambda s} \frac{Ks}{K_p}$

	K_p	$\eta'_{\lambda s}\frac{K_s}{K_p}$
Salicylate	1,82	0,53
$La_{0,99}\,Tb_{0,01}\,PO_4$	1,3	0,74
$La_{0,95}\,Tb_{0,05}\,PO_4$	1,21	0,79
$La_{0,92}\,Tb_{0,06}\,PO_4$	1,2	0,80
$La_{0,90}\,Tb_{0,10}\,PO_4$	1,2	0,80

Tableau 3.: Valeurs des coefficients K_p et $\eta'_{\lambda s} K_s/K_p$ correspondant aux émissions $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ pour le salicylate et différents échantillons $La_{1-y}Tb_yPO_4$.

On a vu dans le chapitre 2 que la répartition spectrale de l'émission de fluorescence de l'ion Tb^{3+} dépendait de sa concentration. Ceci explique la diminution du coefficient K_p, qui se manifeste, lorsque la teneur en terbium croît de 1 à 10%, comme on le constate dans le tableau 3.

Les courbes de variation du rendement, avec la longueur d'onde excitatrice, pour les concentrations en Tb^{3+} indiquées dans le tableau 3, sont consignées sur la figure 37. On retrouve en étudiant les rendements quantiques apparents, l'augmentation de l'intensité

de luminescence de l'ion Tb^{3+} observée sous excitations 1850 et 2050 Å dans le chapitre 1.

Le rendement quantique apparent du terbium a été déterminé dans le domaine spectral 2900 à 4000 Å en excitant le phosphate à l'aide d'une lampe à xénon. Les mesures ont porté sur l'échantillon $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$, puisque, comme on le verra par la suite, c'est avec les phosphates $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$ que le rendement quantique de transfert a été étudié.

Les résultats obtenus entre 860 et 4000 Å ont permis de tracer la courbe de la figure 38.

2 - 2 - 2. Rendements quantiques vrais.

Le rendement quantique vrai étant relié au rendement apparent par la relation 2.4 , il a fallu mesurer le coefficient de réflexion diffuse pour toutes les radiations comprises dans le domaine spectral 860 et 2900 Å ; aussi a-t-on limité l'étude du rendement vrai à l'échantillon contenant 5% de terbium.

La courbe de variation du coefficient de réflexion diffuse a été tracée en trait discontinu sur la figure 39.

Le coefficient de réflexion R_∞ de l'échantillon étudié a été mesuré pour les deux raies les plus intenses qui correspondent aux transitions $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$ et $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$, ainsi l'on a obtenu : $R_\infty = 0,96$ et $2/(1 + R_\infty) = 1,02$.

Une fois connus les cœfficients $1/(1 - \rho_\lambda)$ et $2/(1 + R_\infty)$, on a pu tracer la courbe en trait plein de la figure 39.

2 - 3. RENDEMENTS QUANTIQUES DES COMPOSES $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$.

2 - 3 - 1. Rendements quantiques apparents.

On a vu dans le paragraphe (1-3-1.) du chapitre précédent que le spectre de luminescence des composés mixtes comprenait les bandes d'émission de l'ion Ce^{3+} et celles de l'ion Tb^{3+}. On a donc été amené à étudier les rendements quantiques apparents de chacune des émissions de ces deux ions. Dans ce but on a procédé comme suit :

Le rendement quantique apparent de l'émission du terbium dans les composés mixtes a été mesuré en isolant l'émission de cet élément au moyen d'un filtre SOVIREL, AUV 2, dont la courbe de transmission avait été déterminée au préalable, et qui absorbe complètement le rayonnement de fluorescence du cérium. Le facteur de transmission du filtre pour l'émission du terbium a été déterminé à l'aide de l'échantillon ne contenant que cet élément en concentration égale à celle du composé mixte.

Le rendement quantique apparent de l'émission du cérium dans les composés $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ a été étudié en comparant l'intensité de la fluorescence de cet ion dans les produits mixtes à celle que donne l'échantillon correspondant $La_{1-x}Ce_xPO_4$. L'émission du cérium était isolée de celle du terbium à l'aide d'un filtre CORNING, coupant les longueurs d'onde inférieures à 3800 Å. On a ainsi obtenu pour chaque radiation excitatrice λ un rapport $I_{\lambda\ Ce,Tb}/I_{\lambda\ Ce}$ (où $I_{\lambda\ Ce}$ représente l'intensité du photocourant dû à l'émission du cérium pour une concentration donnée de cet élément, et $I_{\lambda\ Ce,Tb}$ cette intensité dans le cas du composé mixte, pour une même concentration en cérium).

La connaissance des rapports $I_{\lambda\ Ce,Tb}/I_{\lambda\ Ce}$, et $I_{\lambda\ Ce}/I_{\lambda s}$ où $I_{\lambda s}$ représente l'intensité du photocourant, qui correspond

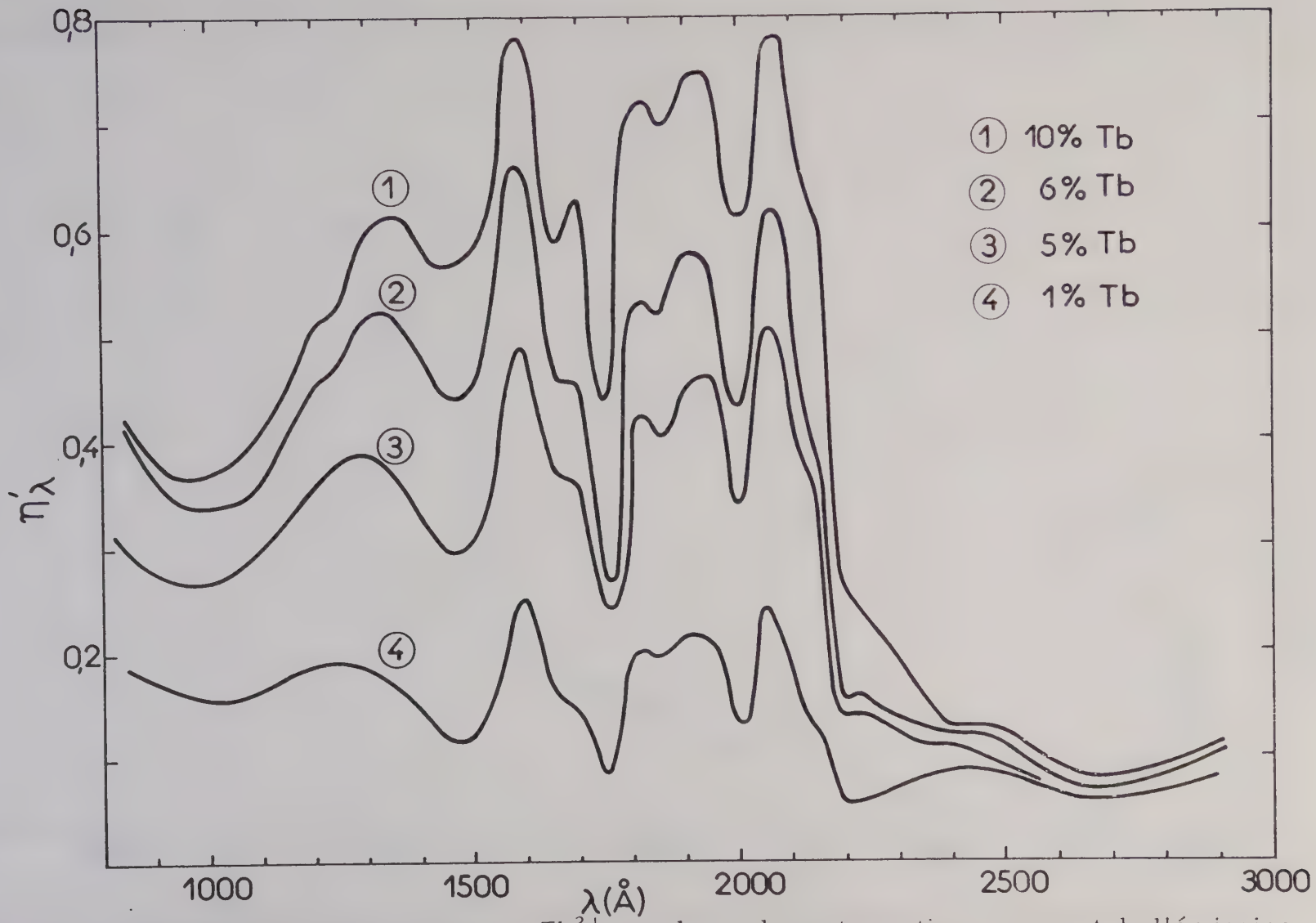


Figure 37 : Influence de la concentration en Tb^{3+} sur le rendement quantique apparent de l'émission de l'ion Tb^{3+}

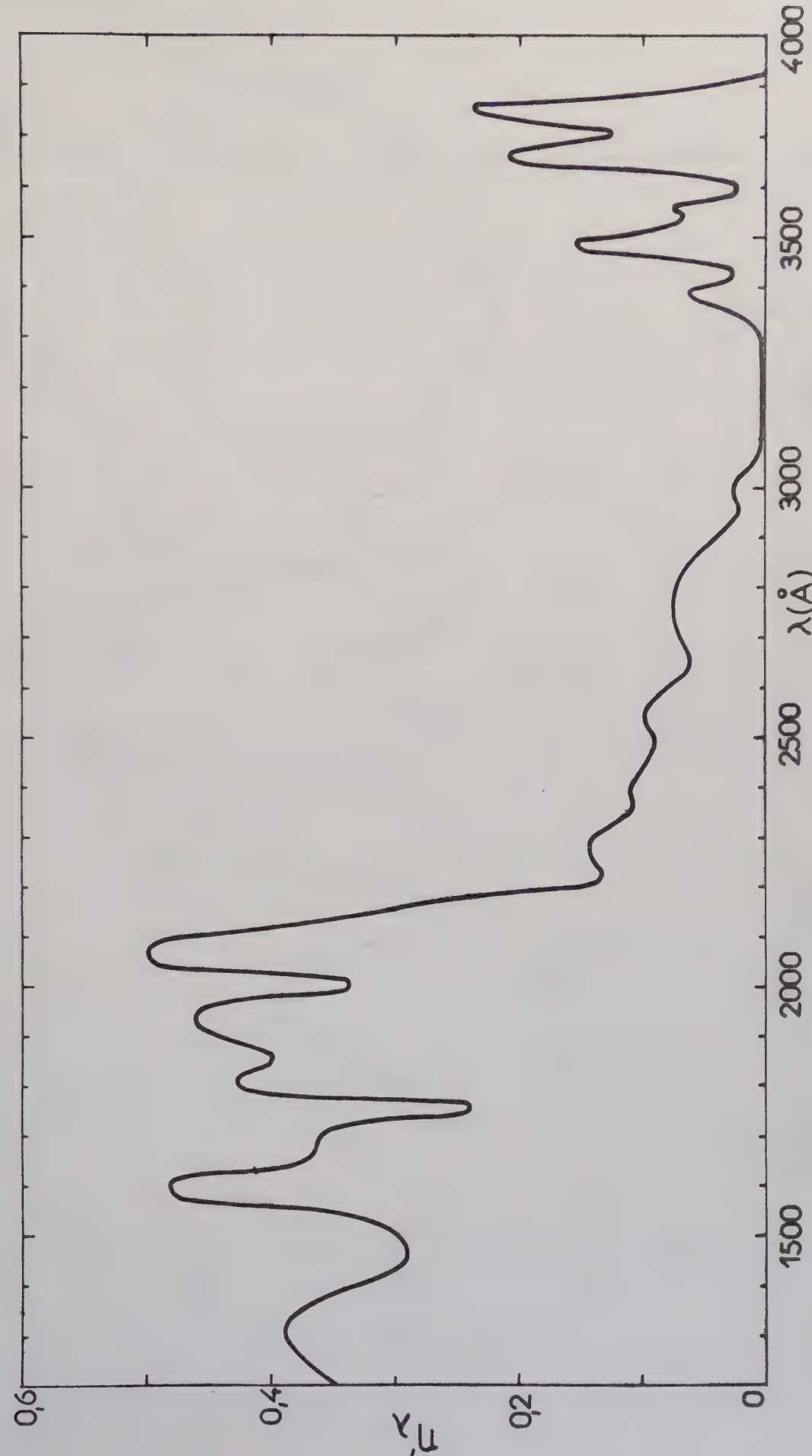


Figure 38 : Variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique apparent de l'émission de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$

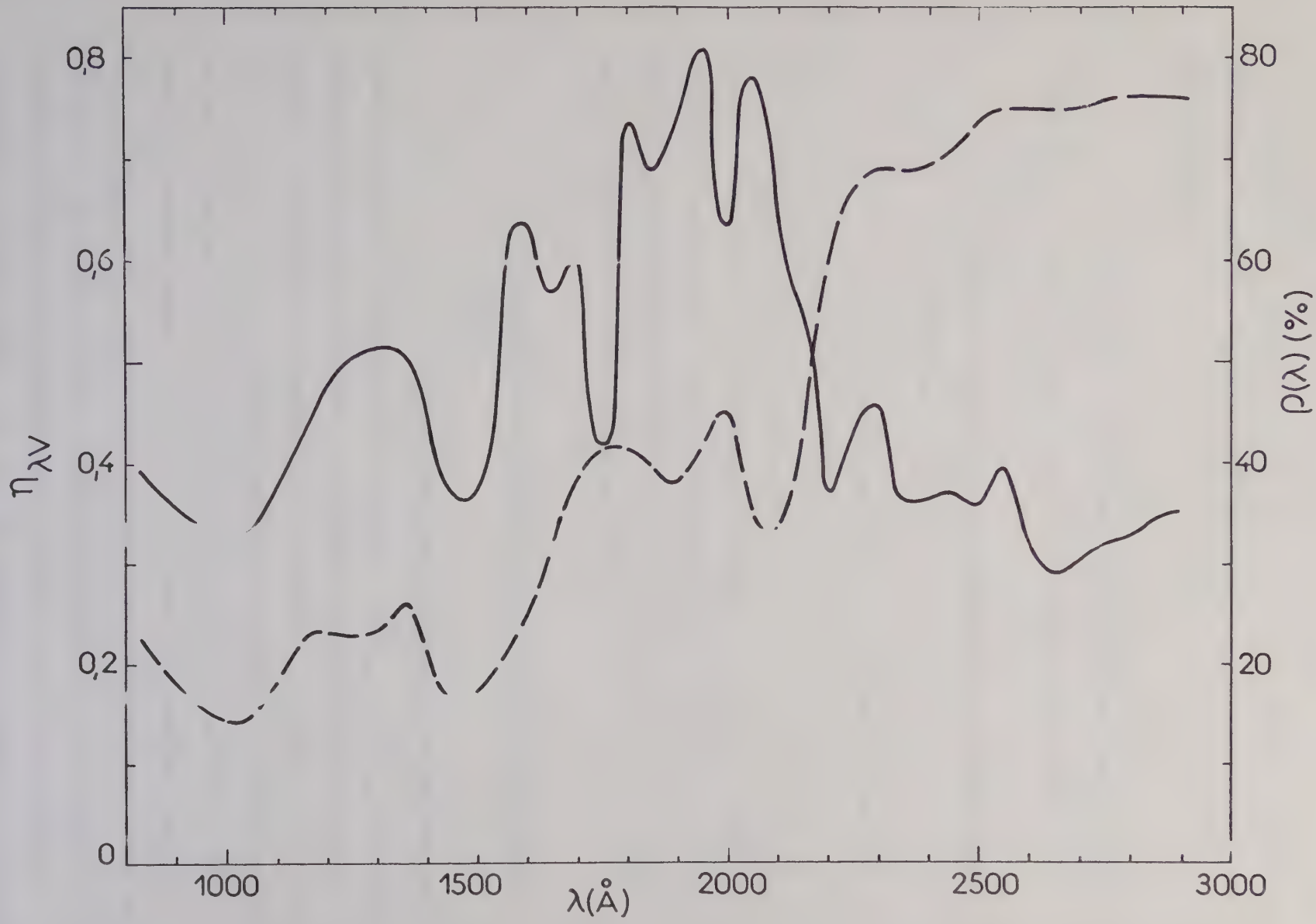


Figure 39 : Variations, avec la longueur excitatrice, du rendement quantique vrai du composé $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ (trait plein) et du facteur de réflexion diffuse (trait discontinu).

à l'émission du salicylate pour la longueur d'onde excitatrice λ, permet d'atteindre le rapport $I_{\lambda\ Ce,Tb}/I_s$ et par suite de calculer le rendement quantique apparent de l'émission du cérium dans les composés mixtes.

L'étude a été réalisée sur les échantillons $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$, $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ et $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$.

1) Rendements quantiques apparents de l'émission du terbium [34 - 35] :

Les valeurs du coefficient de sensibilité spectrale K, et du facteur correctif $\eta'_{\lambda s}(K_s/K_p)$ sont celles obtenues avec l'échantillon $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ c'est-à-dire $K = 1,21$ et $\eta'_{\lambda s}(K_s/K_p) = 0,79$. On peut donc, connaissant les rapports $I_{\lambda p}/I_{\lambda s}$, tracer les courbes de variation du rendement apparent de l'émission du terbium dans les produits à deux activateurs ; ces courbes sont reproduites en trait discontinu sur les figures 40 à 42.

2) Rendements quantiques apparents de l'émission du cérium.

On a utilisé la méthode expérimentale décrite précédemment pour déterminer les rapports $I_{\lambda\ Ce,Tb}/I_{\lambda s}$. Les rendements quantiques apparents se calculent ensuite aisément en multipliant chacun de ces rapports par la quantité $\eta'_{\lambda s}(K_s/K_p) = 1,18$, identique pour tous les échantillons étudiés puisque la répartition spectrale de l'émission du cérium dépend peu de sa concentration. Les résultats obtenus entre 860 et 2900 Å pour l'échantillon $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ ont permis de tracer la courbe en trait plein de la figure 40. On a porté sur ce même graphique en trait discontinu le rendement quantique apparent de l'émission du terbium dans ce composé. Sur les figures 41 et 42 ont été reportées en trait plein les variations du rendement quantique apparent, obtenues entre 2000

et 2900 Å, pour l'émission du cérium, dans les phosphates $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ et $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$. On a de même tracé, sur ces figures, en traits discontinus, le rendement quantique apparent de l'émission du terbium dans ces deux composés.

2 - 3 - 2. Rendements quantiques vrais.

On a signalé dans la première partie de ce mémoire (paragraphe 1 - 2 - 1.), que lorsque le phosphor étudié présentait plusieurs centres émetteurs, dans le cas présent les ions Ce^{3+} et Tb^{3+}, la mesure d'absorption réalisée concernait les deux centres considérés simultanément et qu'il n'était pas possible de distinguer le nombre de photons absorbés par l'un où l'autre des deux centres. De plus, comme on l'a vu précédemment, une fraction des photons absorbés par l'ion Ce^{3+} ne participe pas à l'émission de ce dernier puisque l'énergie correspondante est transférée au terbium et concourt à l'émission de ce dernier. Aussi le rendement quantique de luminescence η_λ, qui a été déterminé pour l'une ou l'autre des émissions des produits mixtes correspond au rapport du nombre de photons émis par le centre étudié au nombre total de photons absorbés par la couche. Le rendement vrai $\eta_{\lambda v}$ se déduit alors comme précédemment à partir de η_λ par la relation $\eta_{\lambda v} = 2\,\eta_\lambda / (1 + R_\infty)$, où R_∞ représente l'autoabsorption de phosphate mixte pour l'émission du centre étudié.

On a étudié les rendements quantiques vrais des échantillons $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$ pour $x = 0,01$, $x = 0,60$, $x = 1$. Les valeurs des coefficients R_∞ pour les émissions du terbium et du cérium sont consignées dans le tableau 4.

Les courbes de variation avec la longueur d'onde excitatrice du facteur de réflexion diffuse (trait discontinu) et des rendements quantiques vrais (trait plein) ont été reproduites sur les figures 43 à 45 pour l'émission du terbium dans le domaine de lon-

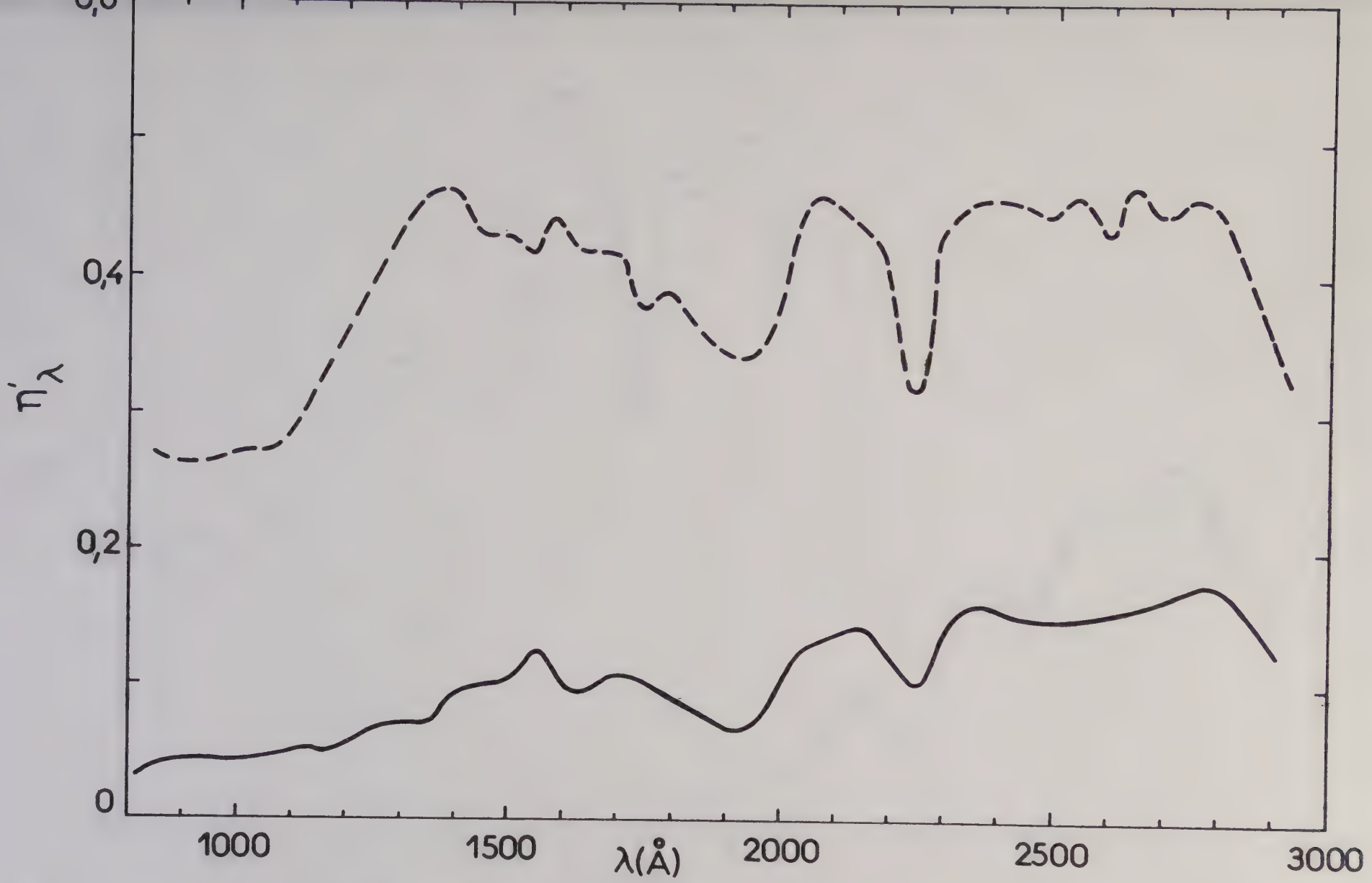


Figure 40 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, des rendements quantiques apparents des émissions du cérium (trait plein) et du terbium (trait discontinu) dans le composé $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$

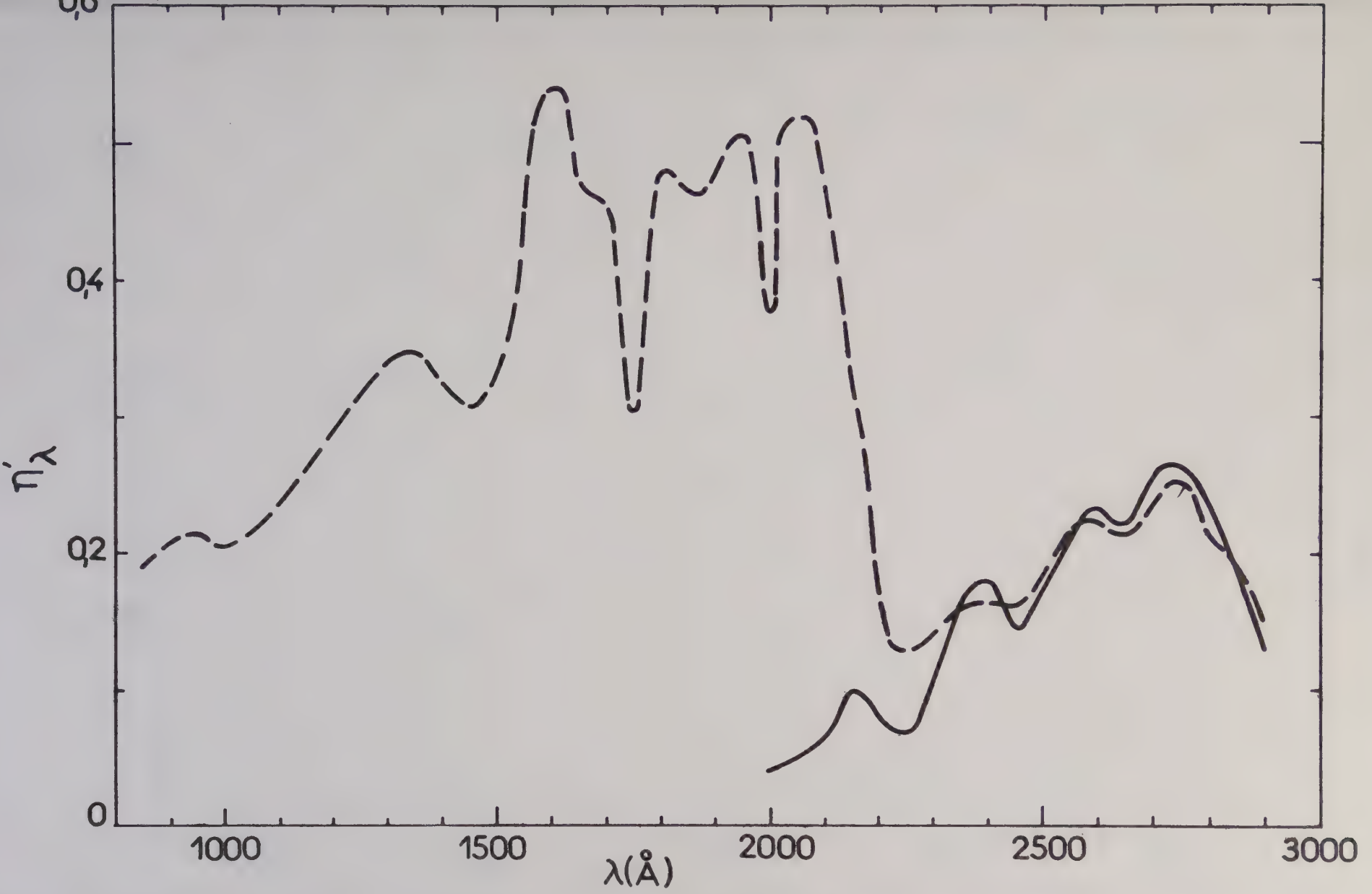


Figure 41 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, des rendements quantiques apparents des émissions du cérium (trait plein) et du terbium (trait discontinu) dans le composé $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$.

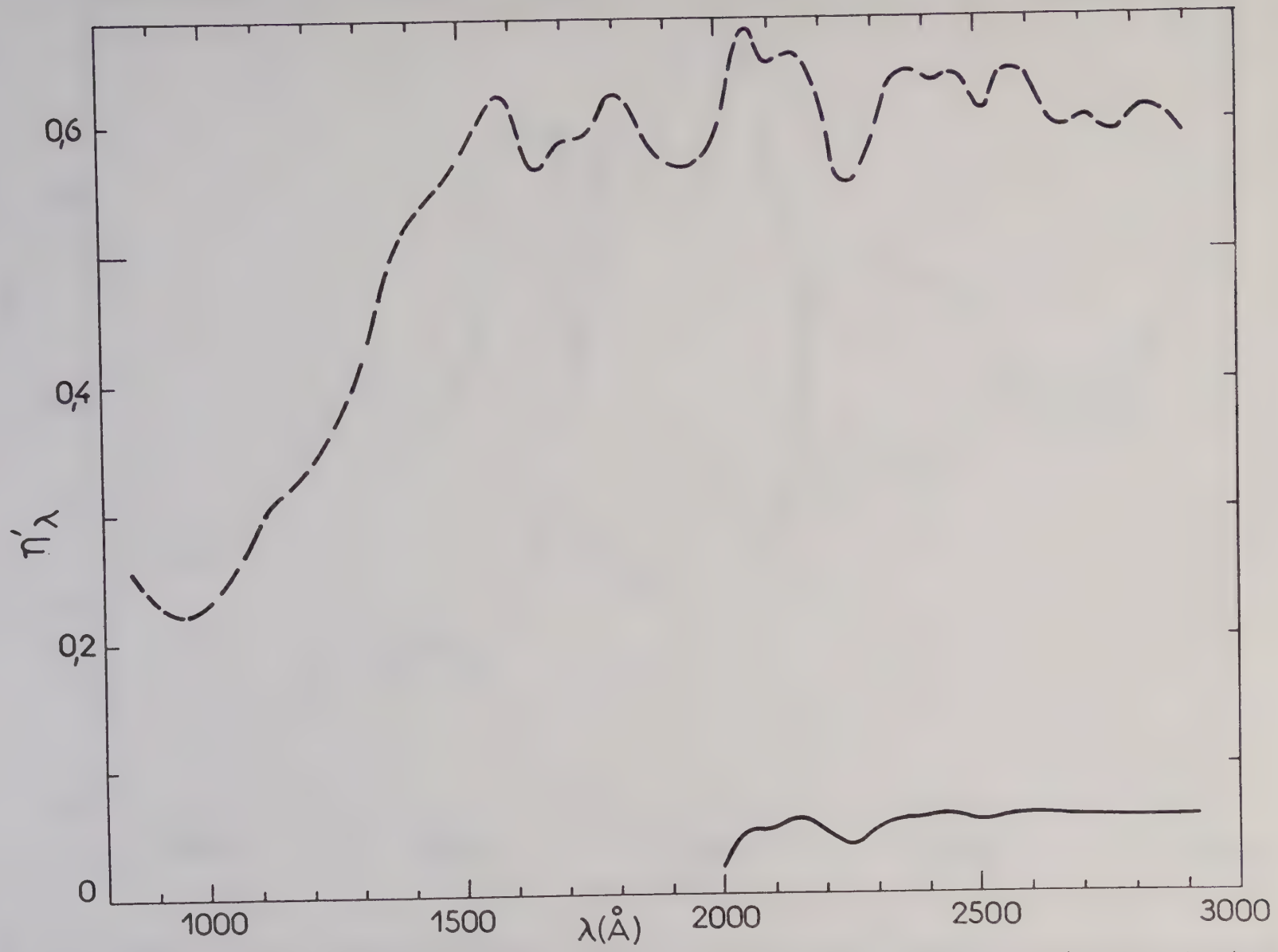


Figure 42 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, des rendements quantiques apparents des émissions du cérium (trait plein) et du terbium (trait discontinu) dans le composé $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$.

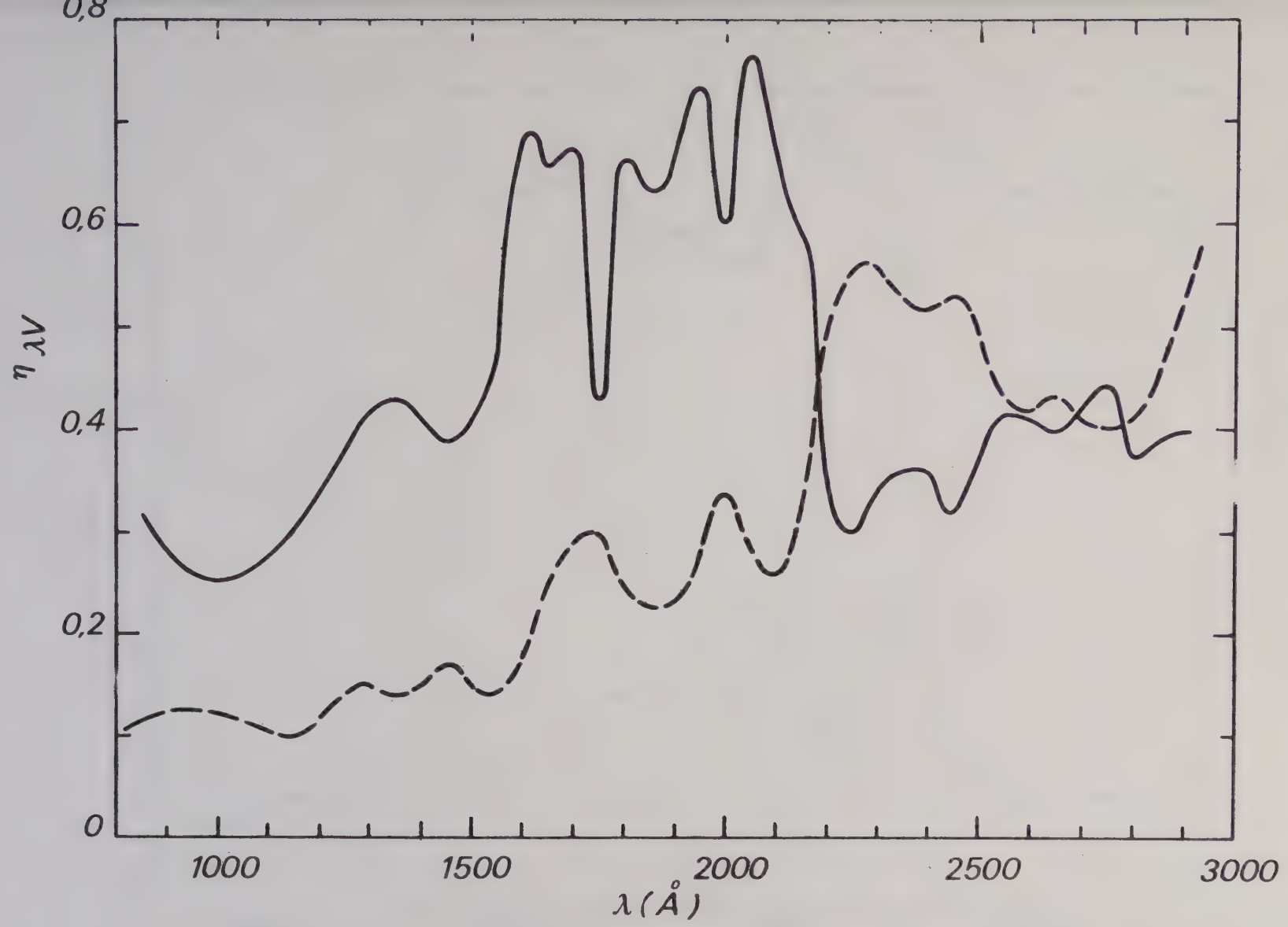


Figure 43 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique vrai de l'émission du terbium dans $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ (trait plein) et du spectre de réflexion diffuse.

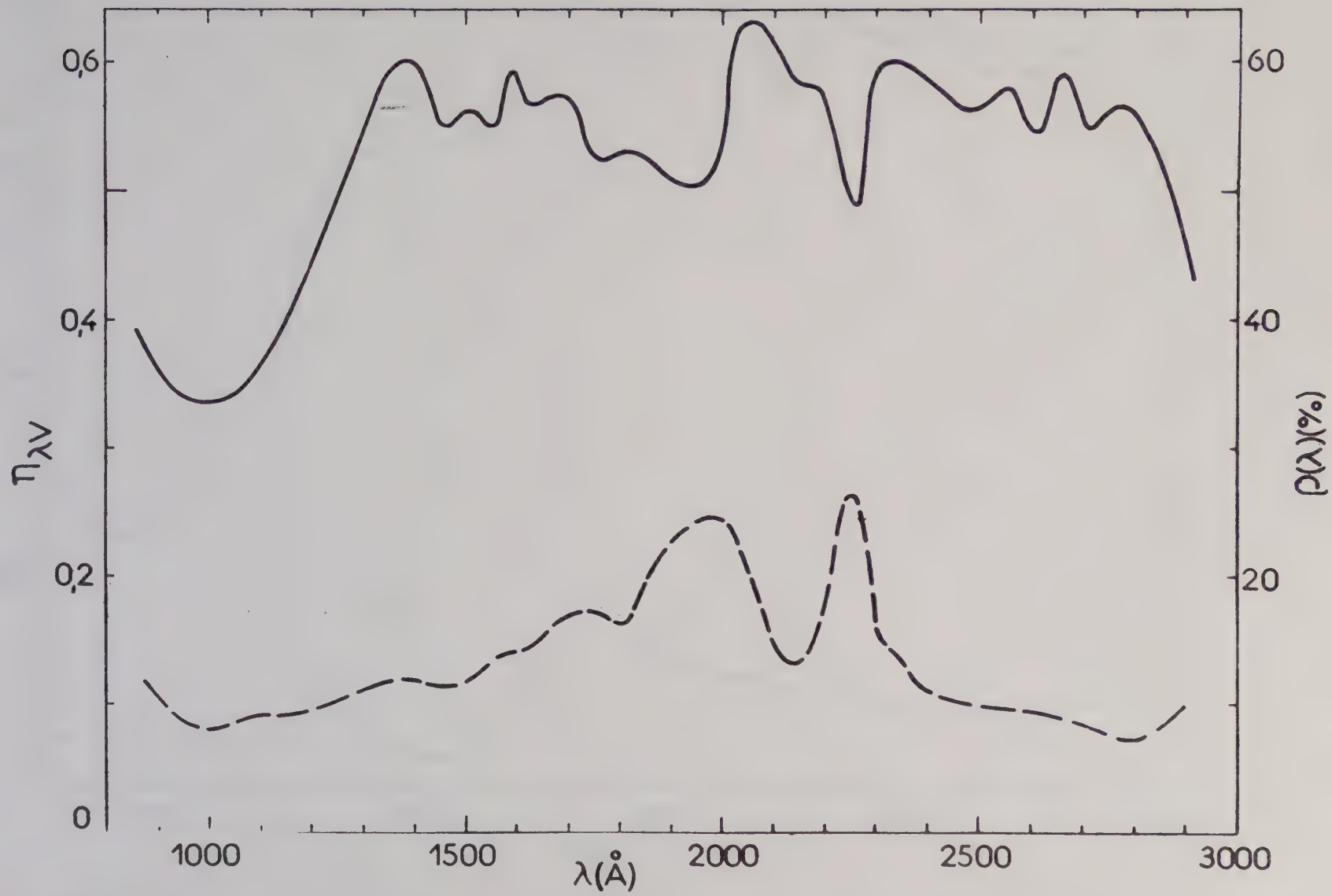


Figure 44 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique vrai de l'émission du terbium (trait plein) dans le composé $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ et du facteur de réflexion diffuse (trait discontinu)

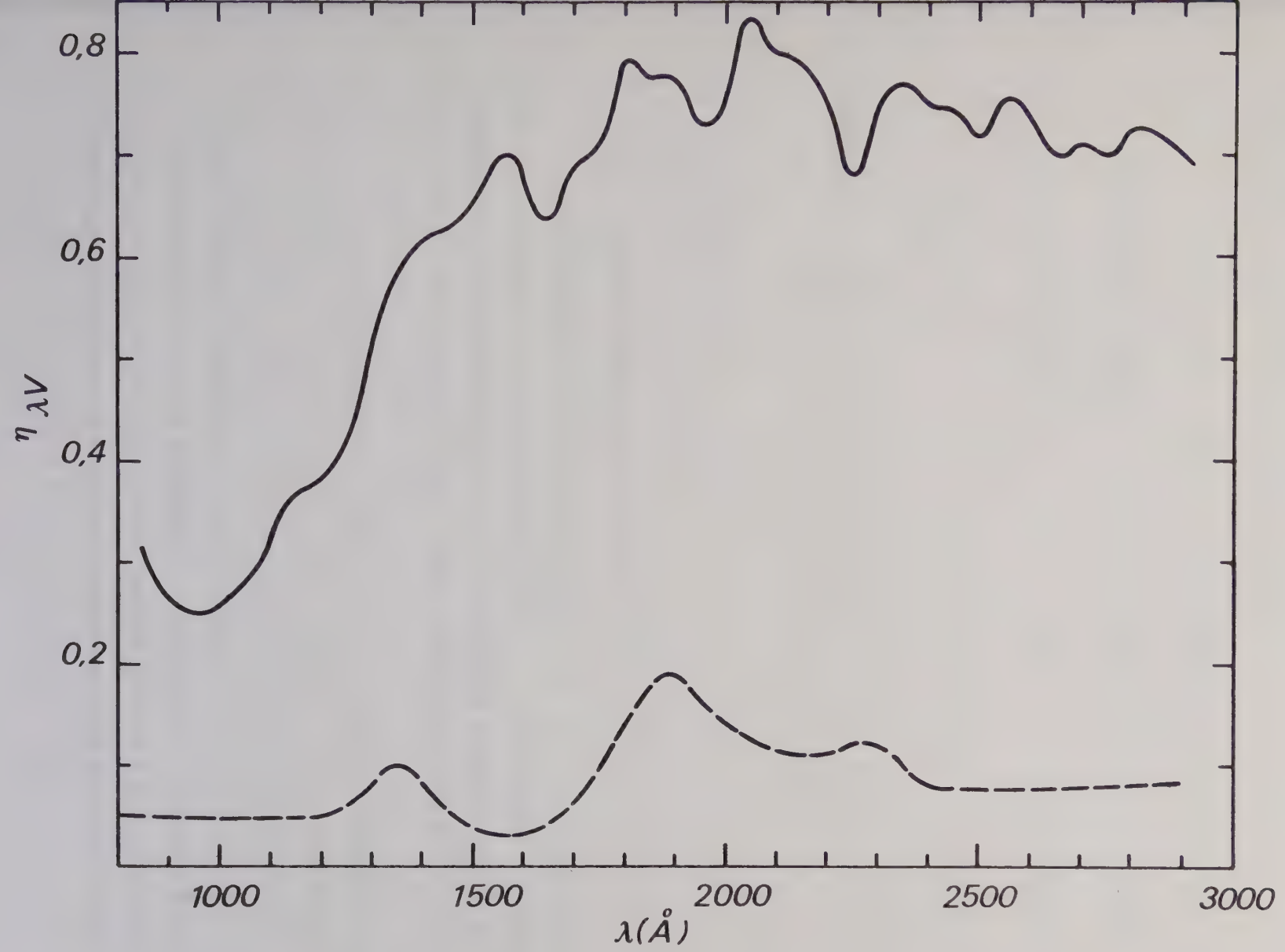


Figure 45 : Variations, avec la longueur d'onde excitatrice, du rendement quantique vrai de l'émission du terbium dans $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ et du spectre de réflexion diffuse.

gueurs d'onde excitatrices 860 à 2900 Å. Le rendement quantique apparent de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans les composés mixtes étant très faible on n'a pas tracé les courbes de rendement quantique vrai correspondantes.

	Tb	Ce
$La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$	0,90	0,65
$La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$	0,75	0,48
$Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$	0,84	0,57

Tableau 4 : Valeurs des coefficients R_∞ pour les émissions du terbium et du cérium dans les composés mixtes.

2 - 4. DISCUSSION DES RESULTATS.

2 - 4 - 1. Bandes d'excitation du cérium /34 , 35/.

L'examen des courbes des figures 35 et 36 permet de constater dans le spectre d'excitation de l'ion Ce^{3+}, l'existence de plusieurs bandes dont les maximums principaux sont situés respectivement à : 1400 , 1550 , 1800 , 2050 , 2150 , 2350 , 2550 , et 2750 Å /34-35,41/.

Les cinq bandes d'excitation comprises dans le domaine spectral 2000-3000 Å ont été signalées par ROPP /8 , 9/ et HOFFMAN /42/ pour $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$. Le premier de ces auteurs les attribue à l'action du champ cristallin sur les transitions $4f^1 \longrightarrow 5d^1$ du cérium ou à l'excitation de niveaux supérieurs conduisant par exemple à des transitions $4f^1 \longrightarrow 6s^1$. On a porté dans le tableau 5 pour différents échantillons, les valeurs des intensités maximales de ces différentes bandes, après normalisation à 100 de celle la plus intense.

λ(Å)	2750	2550	2350	2150	2050
ν(cm^{-1})	36620	39200	42000	46500	48880
$La_{0.99}Ce_{0,01}PO_4$	100	92	70	57	50
$La_{0.95}Ce_{0,05}PO_4$	100	98	72	63	52
$La_{0\ 40}Ce_{0,60}PO_4$	100	98	97	97	91
$CePO_4$	100	98	91	88	63

Tableau 5 : Influence de la concentration en cérium sur les maximums des bandes d'excitation de l'ion Ce^{3+} dans $La_{1-x-y}Ce_x Tb_y$.

On constate que si les intensités relatives des deux bandes de faible énergie (36620 et 39200 cm^{-1}) ne varient pas avec la concentration en cérium, il n'en est pas de même pour celles de plus grande énergie. Il semble donc que l'on ait affaire à deux groupes de bandes distinctes, qui pourraient être dues, l'un (les deux bandes de faible énergie), soit aux deux sous-niveaux 5d ($D_{3/2}$ et $D_{5/2}$), soit à l'action du champ cristallin sur ces niveaux, l'autre à une excitation directe dans des niveaux supérieurs ($|6s\rangle$ ou $|6p\rangle$).

On a effectué sur le spectre d'excitation, obtenu à la température ambiante, avec l'échantillon $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$, une décomposition en cinq courbes gaussiennes. La déconvolution a été réalisée sur un ordinateur IRIS 80. On a tracé sur la figure 46 la courbe représentant la somme de ces deux gaussiennes et l'on cons-

tate une très bonne concordance entre cette courbe et les points expérimentaux (cercles). Les positions des maximums, les largeurs à mi-hauteur et les intensités relatives des cinq gaussiennes ont été rassemblées dans le tableau 6.

Position du maximum (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Intensité relative unités arbitraires
36538	4515	100
39238	1805	46,8
42022	3602	71,3
46404	1950	52,2
48605	2837	47,4

Tableau 6 : Positions, Largeurs et Intensités relatives des bandes d'excitation de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$.

L'attribution des bandes d'excitation apparaissant entre 860 et 2000 Å est plus délicate. Si l'on compare les spectres de réflexion diffuse, en traits discontinus, aux courbes de variation du rendement quantique, en traits pleins, on constate : A) dans le domaine spectral 1500 à 2000 Å une bonne concordance entre les deux spectres, les minimums de réflexion diffuse correspondant à des maximums d'excitation, B) une forte absorption pour les longueurs d'onde excitatrices inférieures à 1600 Å.

Il parait donc raisonnable d'attribuer les bandes d'excitation observées au dessous de 1600 Å à une absorption dans le réseau suivie d'un transfert d'excitation vers l'ion Ce^{3+}. Quant à la

bande d'excitation apparaissant à 1800 Å il semble que l'on puisse l'attribuer à une absorption dans la configuration 6s du cérium.

2 - 4 - 2. Bandes d'excitation du terbium[34, 35].

Plusieurs bandes d'excitation intenses apparaissent entre 1200 et 2100 Å, dans la courbe de rendement quantique de $La_{1-y} Tb_y PO_4$ (figures 37 à 39). Ces bandes sont localisées aux longueurs d'onde λ : 1300 , 1600 , 1675 , 1800 , 1930 , 2055 Å. Si celle dont le maximum est situé à 1300 Å est probablement dûe au réseau, (l'absorption étant particulièrement intense dans ce domaine) , les cinq autres bandes de maximums 1600 , 1675 , 1800 , 1930 et 2055 Å doivent être attribuées au terbium. Elles correspondent certainement à des transitions d'absorption $4f \longrightarrow 5d$, puisque comme l'a montré DIECKE[37-39], la configuration $4f^7 5d$ est exceptionnellement large pour cet ion. ROPP[8-9] avait déjà observé la bande d'excitation λ = 2055 Å , qu'il a atribuée à la transition $4f \longrightarrow 5d$. Entre 2100 et 3000 Å le terbium est très faiblement excité ; on observe sur la courbe de la figure 38 plusieurs maximums de faible intensité situés respectivement à 2270 , 2400 , 2550 , 2750 et 3000 Å. Entre 3100 et 3300 Å , il ne se produit aucune excitation de l'ion Tb^{3+}, tandis que l'on observe à nouveau de nombreuses bandes d'excitation entre 3300 et 3900 Å, les maximums principaux se trouvant à 3390 , 3480, 3560 , 3760 Å . Ce groupe correspond à la large bande observée par J.P. DENIS[10]. Nous avons dans ce domaine effectué un enregistrement à l'aide d'un spectrographe très dispersif MONOSPEK 1000 HILGER et WATTS ; le résultat obtenu est porté sur la figure 47 ; il montre que les maximums observés sur la figure 38 correspondent à l'enveloppe d'une structure fine très complexe.

Le domaine spectral où l'absorption et l'excitation du terbium sont les plus fortes est donc celui qui s'étend entre 1500 et 2100Å et pour lequel le rendement quantique apparent est de l'ordre de 50%.

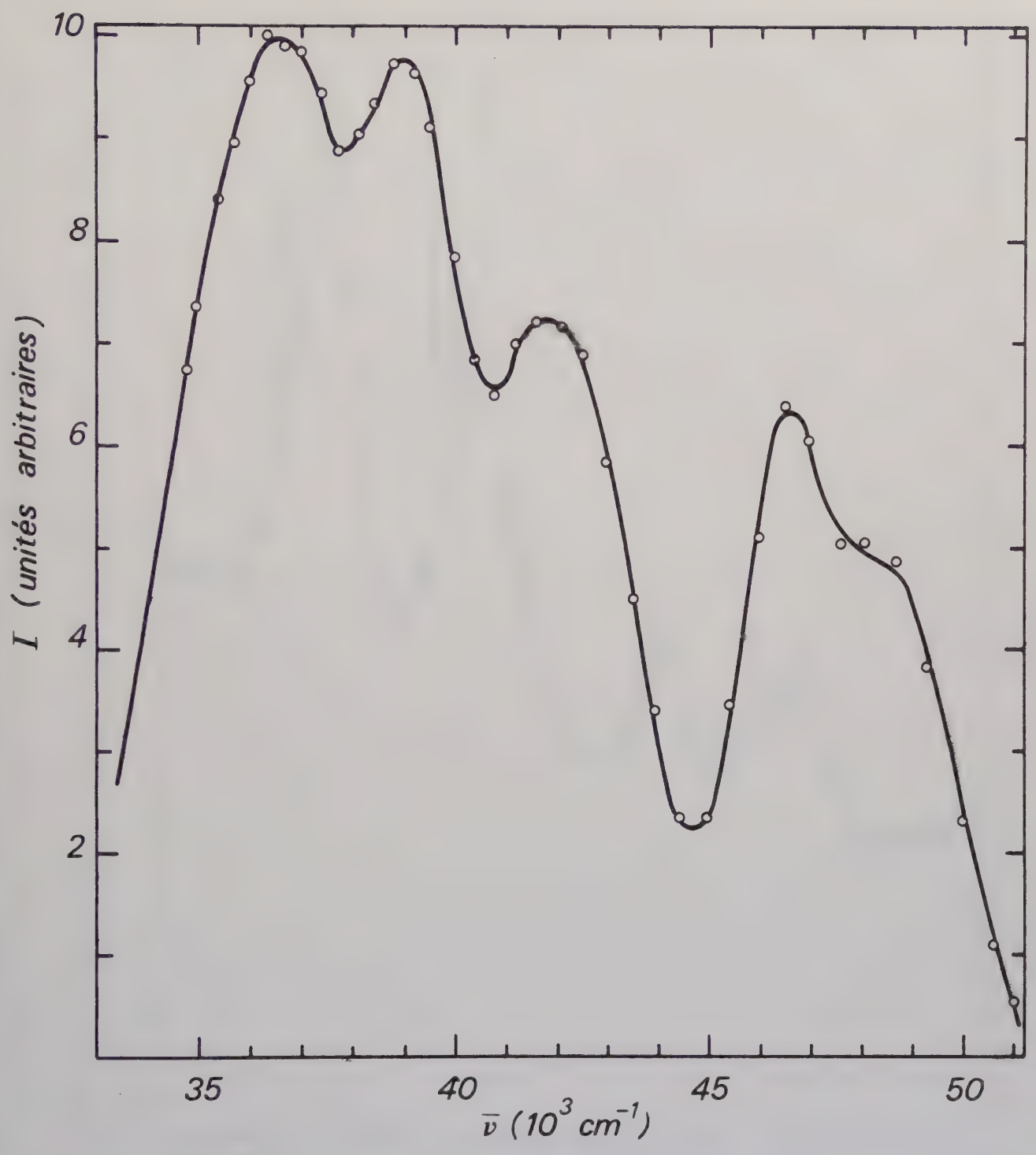


Figure 46 : Spectre d'excitation de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$. (o) points expérimentaux. La courbe tracée en trait plein correspond à la somme des cinq courbes gaussiennes obtenue après déconvolution. (température 300 K)

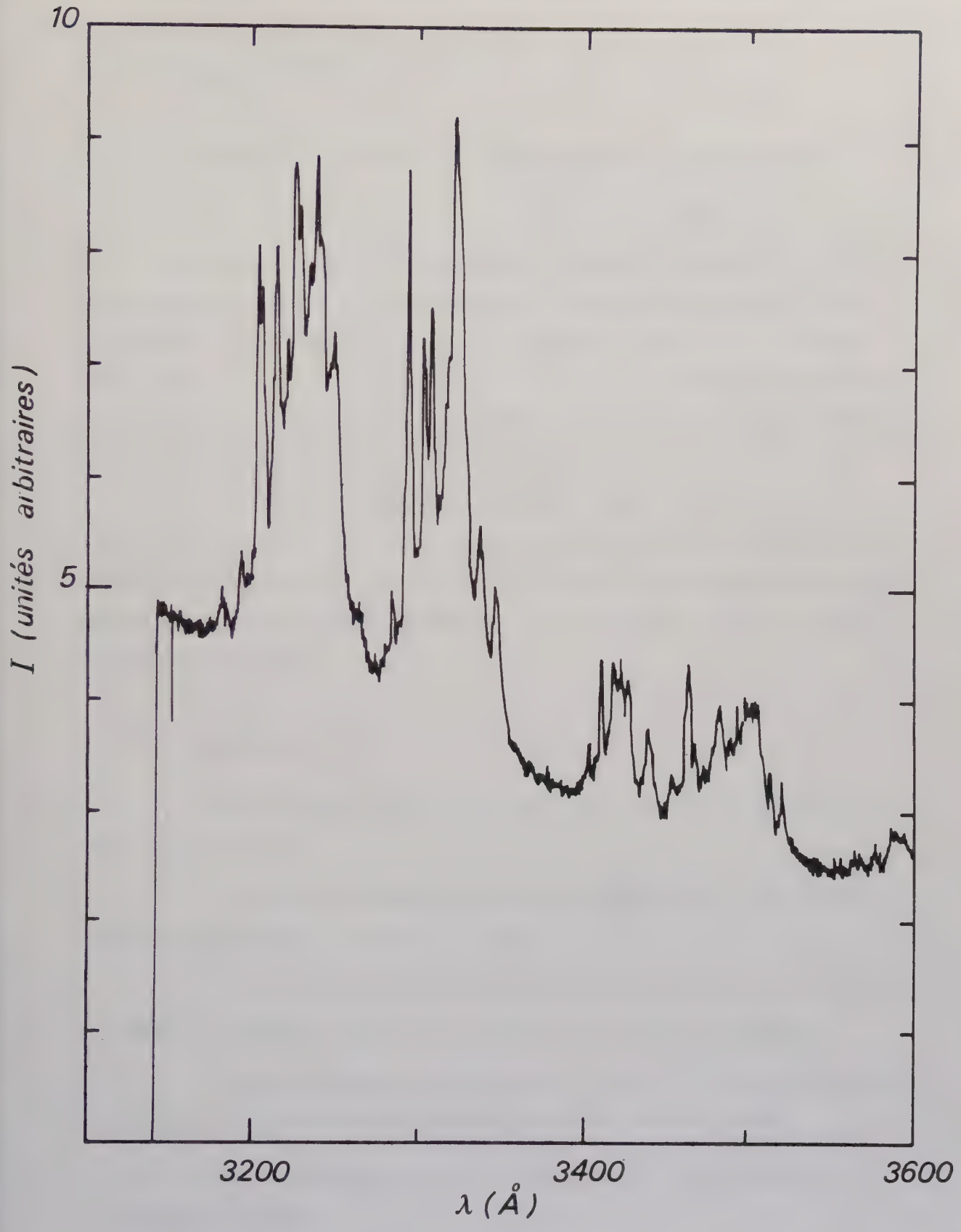


Figure 47 : Structure fine du spectre d'excitation de l'ion Tb^{3+} entre 3150 et et 3600 Å dans le composé $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$. (Température 77 K)

Entre 3300 et 3900 Å le terbium est également excité, le rendement quantique apparent variant alors entre 7 et 23%.

2 - 4 - 3. Analyse des spectres d'excitation des composés mixtes.

On observe sur les figures 40 à 42 relatives aux rendements quantiques apparents du terbium (traits discontinus), ainsi que sur les figures 43 à 45 relatives aux rendements quantiques vrais de cet ion : D'une part les bandes propres de l'ion Tb^{3+}, d'autre part celles de l'ion Ce^{3+} /10, 33-34, 41/. La présence dans l'émission du terbium, des bandes d'excitation du cérium s'explique aisément par l'existence du transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+}. Il en résulte que les phosphates fortement activés en cérium tels que $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ et $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$, constituent des composés luminescents présentant un rendement quantique élevé dans tout le domaine spectral d'excitation compris entre 1500 et 2900 Å (figures 44 et 45).

2 - 4 - 4. Conclusion.

On a fait apparaître dans le tableau 6 quatre domaines spectraux intéressants :

1) Celui des longueurs d'onde inférieures à 1600 Å, pour lequel l'absorption a lieu dans le réseau,

2) Le domaine des longueurs d'onde comprises entre 1600 et 2200 Å où l'absorption se produit surtout dans le terbium,

3) l'intervalle spectral 2200 - 3000 Å où le rayonnement excitateur est absorbé principalement dans le cérium, enfin

4) Le domaine spectral 3300 - 3900 Å dans lequel seul le terbium absorbe.

Si l'on compare le domaine spectral d'émission de l'ion Ce^{3+} (3000 à 3500 Å) à celui dans lequel l'ion Tb^{3+} est excité (3300 à 3900 Å) on constate l'existence d'une zone de recouvrement assez large. On verra par la suite que c'est à ce recouvrement entre les deux spectres qu'est dû le transfert d'énergie $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$ qui se manifeste dans les composés étudiés.

	(1)	(2)	(3)	(4)
	$\lambda < 1600$ Å	$1600 < \lambda < 2200$ Å	$2200 < \lambda < 3000$ Å	$3300 < \lambda < 3900$ Å
Tb^{3+} dans $La_{1-y}Tb_yPO_4$	Excitation dans le réseau	Excitation directe de Tb^{3+} Emission de $^5D_3$, $^5D_4$ ^7F_J	Excitation très faible Emission faible de Tb^{3+}	Excitation directe de Tb^{3+} Emission de Tb^{3+}
Ce^{3+} dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$	Excitation dans le réseau	Excitation faible Emission faible	Excitation directe de Ce^{3+} Emission de Ce^{3+}	Néant
Ce^{3+} et Tb^{3+} dans $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$	Excitation dans le réseau	Excitation Tb^{3+} prédominante. Emission intense de Tb^{3+} Faible émission de Ce^{3+}	Excitation de Ce^{3+} Forte émission de Tb^{3+} Faible émission de Ce^{3+}	Excitation Emission de Tb^{3+}
	Excitation dans le réseau transférée aux ions Ce^{3+} et Tb^{3+}	Excitation directe de l'ion Tb^{3+}	Excitation directe de Ce^{3+} suivie d'un transfert $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$	Excitation directe de l'ion Tb^{3+}

Tableau 6 : Domaines spectraux correspondant à l'absorption du réseau (1), du terbium (2 et 4) et du cérium (3).

CHAPITRE 3.

ETUDE DES DUREES DE VIE DES ETATS EXCITES DES IONS Ce^{3+} et Tb^{3+}.

3 - 1. ETUDE DU DECLIN DE L'EMISSION DE L'ION Ce^{3+} DANS $La_{1-x}Ce_xPO_4$ [35, 41].

La méthode expérimentale a été décrite dans la première partie de ce mémoire. Les courbes de déclin ont été tracées à l'aide d'un enregistreur x,y puis reportées sur un graphique en coordonnées semi-logarithmiques en vue de déterminer leur forme.

Les expériences ont porté sur quatre échantillons correspondant à $x = 0,01$, $x = 0,05$, $x = 0,60$ et $x = 1$, elles ont été réalisées sous excitation par la radiation $\lambda = 2550$ Å à différentes températures comprises entre 77 K et 500 K.

On a reproduit à titre d'exemple sur la figure 48 un enregistrement obtenu pour l'émission du cérium dans $CePO_4$, après excitation $\lambda = 2550$ Å et à la température d'ébullition de l'azote liquide. On remarque sur cet enregistrement que la durée de vie des émissions $\lambda = 3150$ et $\lambda = 3400$ Å du cérium est très brève, puisque l'extinction est presque totale 90 ns après l'arrêt de l'excitation. On constate aussi que le temps de montée (25 ns) de la fonction expérimentale I(t) n'est pas négligeable devant la durée observable du

déclin (80 ns). En fait, la partie ascendante de la courbe enregistrée ne représente pas seulement la fonction d'appareil (éclair de la lampe excitatrice et électronique), elle est due également à la durée d'induction de l'échantillon étudié. On a dessiné à titre indicatif sur la figure 48 la courbe de réponse obtenue en éclairant le récepteur par le "flash" diffusé par un dépôt d'oxyde de magnésium (trait-point). On remarque que le maximum de la courbe est atteint en moins de 20 ns, alors qu'il en faut 25 avec le phosphor . Par la suite on ne tiendra pas compte des premiers points de la courbe de déclin, pour éviter d'introduire une erreur systématique provenant de la fonction d'appareil.

On a reporté en coordonnées semi-logarithmiques sur la figure 49 (a) les points expérimentaux correspondant à l'enregistrement de la figure 48. On constate que dès la quatrième nanoseconde après le maximum de la courbe I(t) la loi de décroissance observée est exponentielle. La valeur moyenne de la constante de temps du déclin, calculée suivant la méthode indiquée dans la première partie est $\tau_{do} = 22,2 \pm 0,5$ ns.

Des mesures effectuées sur cet échantillon à la température ambiante et à 588 K on donné des résultats peu différents du précédent. On a tracé sur la figure 49 (courbe b), la courbe de déclin relative à la température de 588 K.

Les mêmes mesures ont été effectuées sur les quatre échantillons cités précédemment. Dans tous les cas on a obtenu des fonctions de déclin exponentielles, et ceci quelle que soit la température à laquelle était porté l'echantillon. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

On remarque sur ce tableau que la durée de vie de l'ion Ce^{3+} varie peu lorsque sa concentration augmente de $x = 0,01$ à $x = 1$;

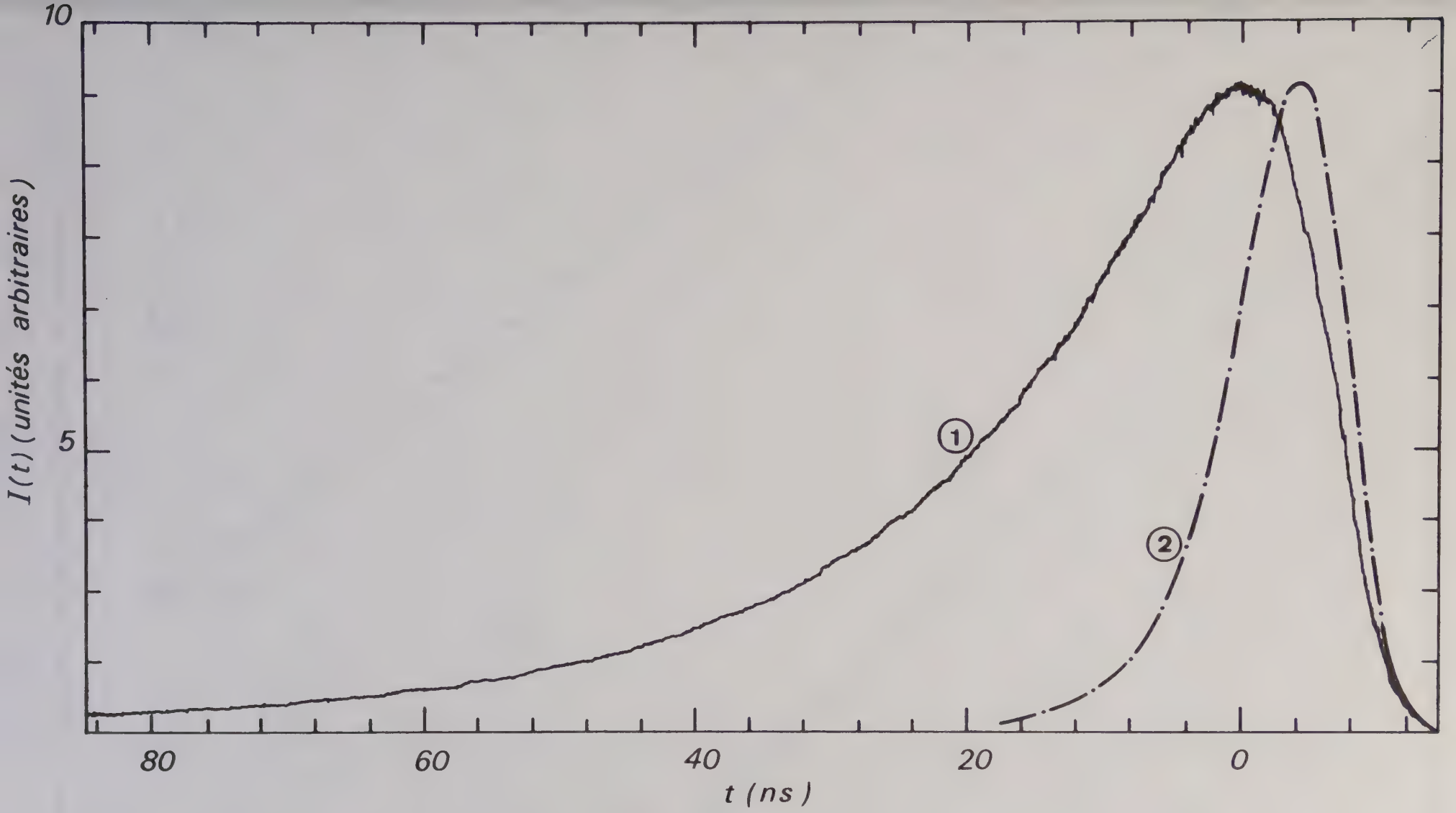


Figure 48 : Variation, avec le temps, de l'intensité de l'émission de l'ion Ce^{3+} après excitation par la longueur d'onde λ = 2550 Å (courbe 1). La courbe (2) correspond au photocourant observé en éclairant le récepteur par le "flasch" diffusé par un dépôt d'oxyde de magnésium.

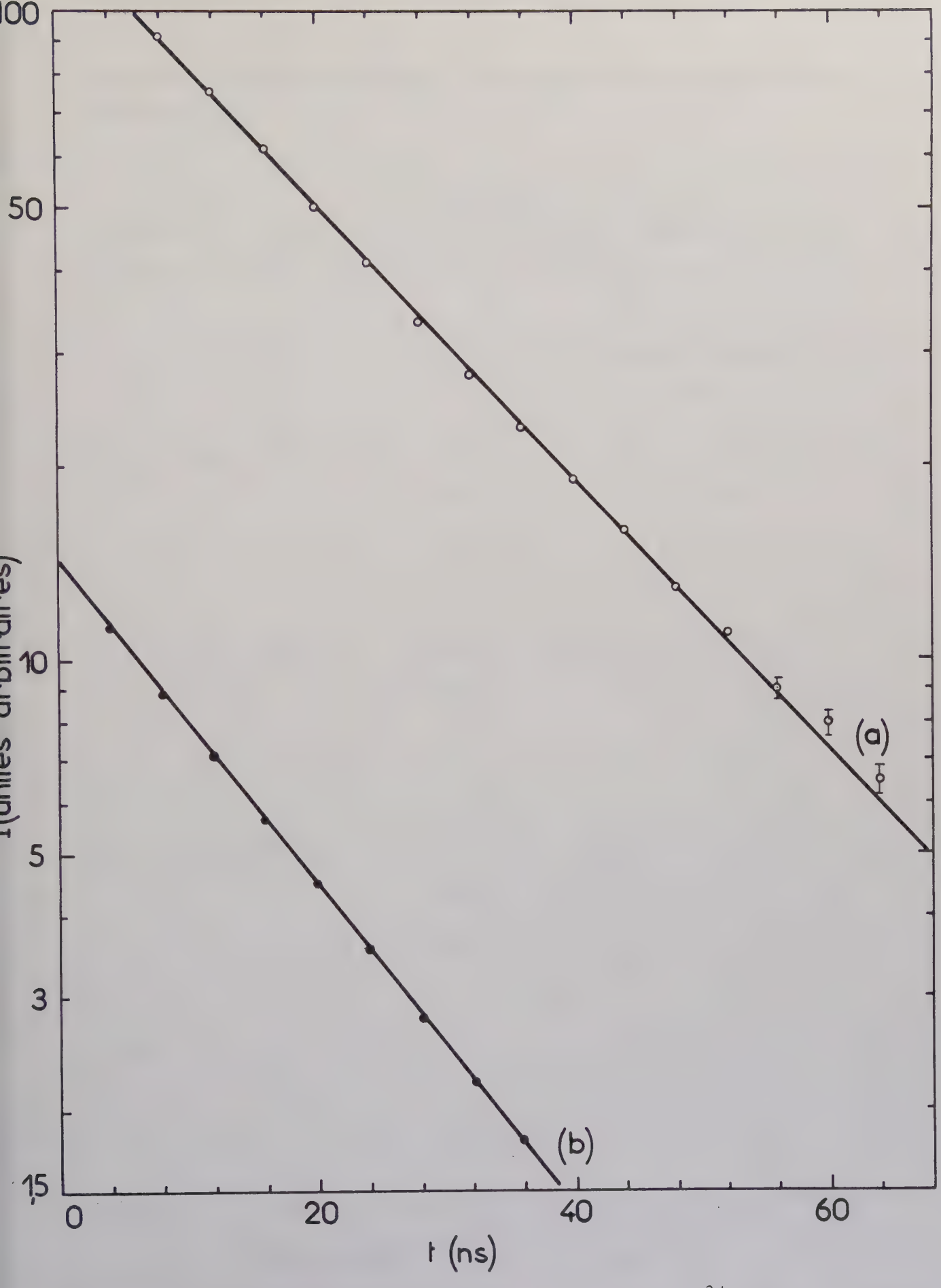


Figure 49 : Fonctions de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $CePO_4$ aux températures 77 (a) et 558 K (b).

de même, l'effet de température, dans le domaine thermique exploré est assez faible.

On a vu dans le premier chapitre que les probabilités des transitions 5 d ⟶ 4 f étaient élevées, ce qui explique la faible durées de vie de l'état 5 d.

	T (K)	Constante de déclin τ_{do} (ns)
$La_{0,99}Ce_{0,01}PO_4$	77	18,3 ± 0,5
	300	18,3 ± 0,5
	460	18,0 ± 0,5
$La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$	77	18,6 ± 0,5
	300	18,6 ± 0,5
	460	18,6 ± 0,5
$La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$	77	19,5 ± 0,5
	300	19,8 ± 0,5
	460	20 ± 0,5
$CePO_4$	77	22,2 ± 0,5
	300	19,8 ± 0,5
	588	17,5 ± 0,5

Tableau 1 : Constante de déclin τ_{do} de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$, observée après excitation 2550 Å pour différentes valeurs de x, et de la température.

3 - 2. ETUDE DU DECLIN DE L'EMISSION DE L'ION Tb^{3+} DANS $La_{0,95}Tb_{0,5}PO_4$ [35, 41].

En raison de la faible intensité des émissions provenant du niveau $|^5D_3\rangle$, il n'a pas été possible d'étudier la durée de vie de ce niveau dans les composés $La_{1-y}Tb_yPO_4$. L'étude a donc été faite sur les transitions issues du niveau $|^5D_4\rangle$ pour différentes températures variant entre 77 et 500 K, l'échantillon étudié étant excité par un rayonnement de longueur d'onde moyenne 2200 Å.

La fonction de déclin enregistrée est une exponentielle dont la constante de temps τ = 3,2 millisecondes, est aux erreurs de mesure près indépendante de la température.

On a tracé sur la figure 50 en coordonnées semi-logarithmiques la courbe de déclin obtenue à la température ambiante pour cet échantillon.

La faible probabilité des transitions dipolaires entre les niveaux de la configuration $4f^n$ explique la valeur élevée (3,2 ms) de la durée de vie des transitions radiatives $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$.

3 - 3. ETUDE DES LOIS DE DECLIN DES EMISSIONS DES IONS Ce^{3+} et Tb^{3+} DANS LES COMPOSES MIXTES.

3 - 3 - 1. Emission du cérium.

La courbe de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans les composés $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ a été enregistrée en isolant cette émission au moyen de filtre CORNING 754. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons contenant tous 5% de terbium, mais

ayant des teneurs en cérium différentes. On a reproduit sur la figure 51, en coordonnées semi-logarithmiques les courbes de déclin enregistrées à différentes températures, pour le composé $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ après excitation par la radiation 2550 Å. On constate sur cette figure que les lois de déclin sont exponentielles, et que la durée de vie du niveau $|^5D_{3/2}\rangle$ décroît rapidement lorsque la température s'élève de 77 à 350 K. Les mêmes résultats ont été obtenus avec les échantillons $x = 0,05$ (figure 52), $x = 0,20$ (figure 53) et $x = 1$ (figure 54). L'influence de la concentration en cérium sur la loi de déclin est mise en évidence sur la figure 55 où l'on a regroupé les courbes obtenues à la température ambiante pour les quatre phosphors étudiés.

On remarque sur toutes ces courbes, ainsi que sur le tableau 2, que la décroissance de la durée de vie de l'ion Ce^{3+}, quand la température augmente, est d'autant plus rapide que sa concentration est plus élevée.

Dans le cas des composés $La_{1-x}Ce_xPO_4$ la durée de vie du niveau $|^5D_{3/2}\rangle$ était pratiquement indépendante de la température, ainsi qu'on l'a vu plus haut. Il faut donc admettre que la variation avec la température constatée dans les produits mixtes provient de l'interaction $Ce^{3+} \leftrightarrow Tb^{3+}$ et que cette interaction est d'autant plus importante que la teneur en donneur (Ce^{3+}) est plus forte. L'étude des durées de vie conduit donc à la même conclusion que celle à laquelle on était parvenu dans le premier chapitre de cette deuxième partie, lors de l'étude de l'émission du cérium en présence du terbium.

	T(K)	τ (ns)
$La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$	77	16,5
	123	16,4
	228	15,5
	300	14
	520	10,4
$La_{0,75}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$	77	16,2
	170	15,3
	203	14,8
	300	10,4
	573	5,4
$La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$	77	16,8
	125	16,2
	166	15,1
	218	11
	300	5,8
	500	2,6
$Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$	77	13,7
	193	10,5
	293	3,7
	443	2,5

Tableau 2 : Influence de la concentration en cérium sur la courbe de déclin. Les résultats sont donnés avec une précision de $\pm$ 0,5 ns.

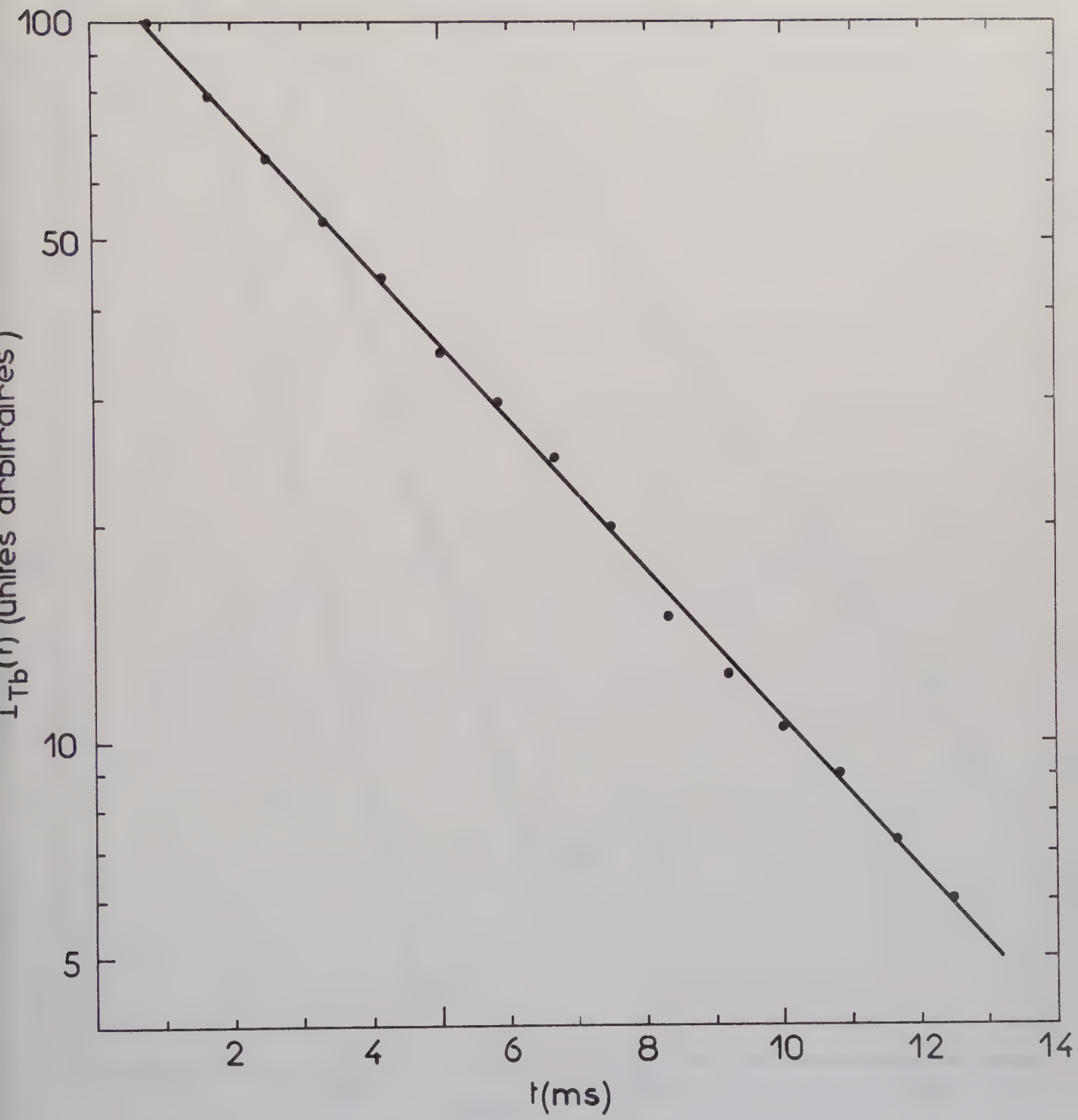


Figure 50 : Fonction de déclin de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$, mesurée à température ambiante.

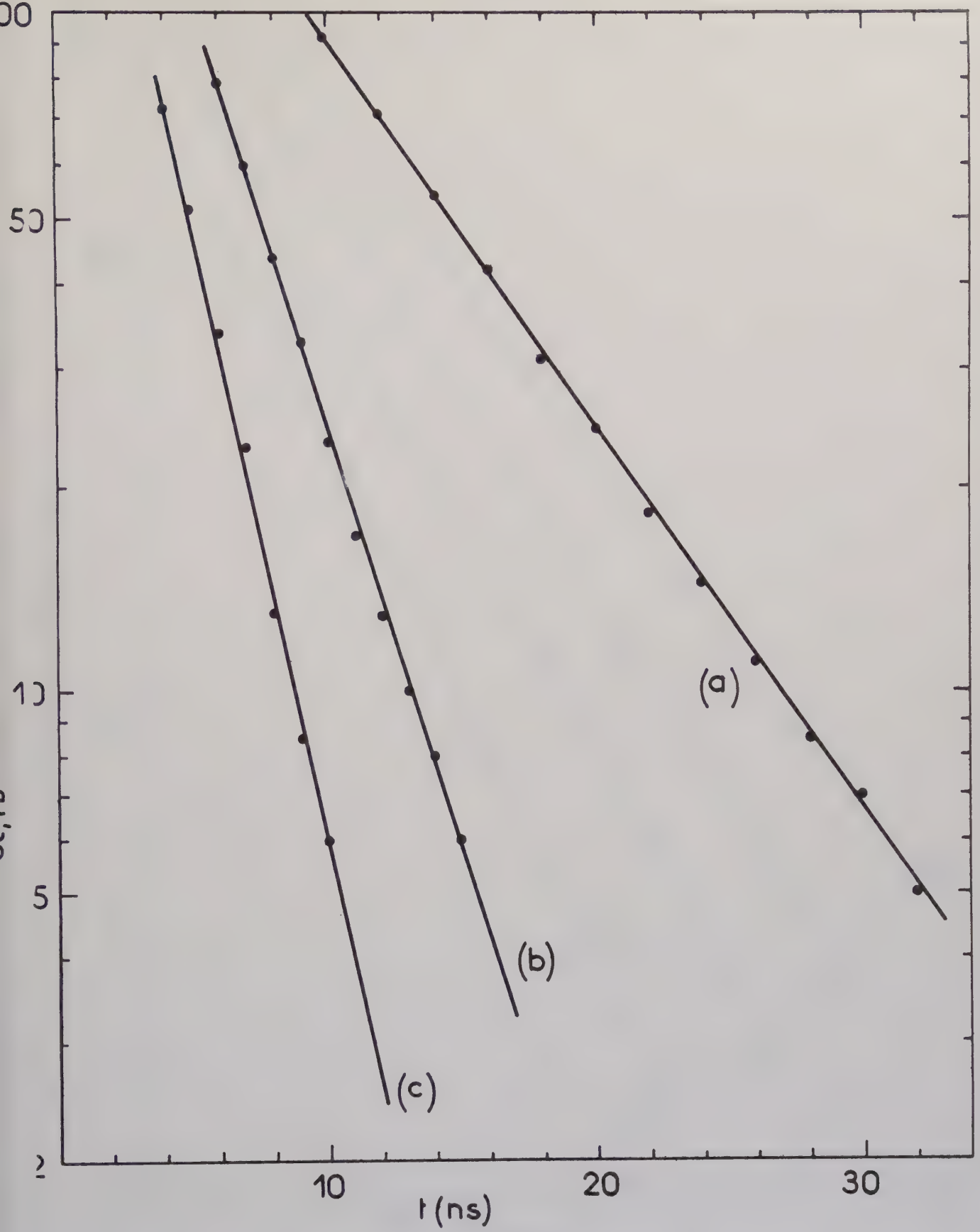


Figure 51 : Fonctions de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ aux températures 77 (a), 300 (b), et 550 K (c).

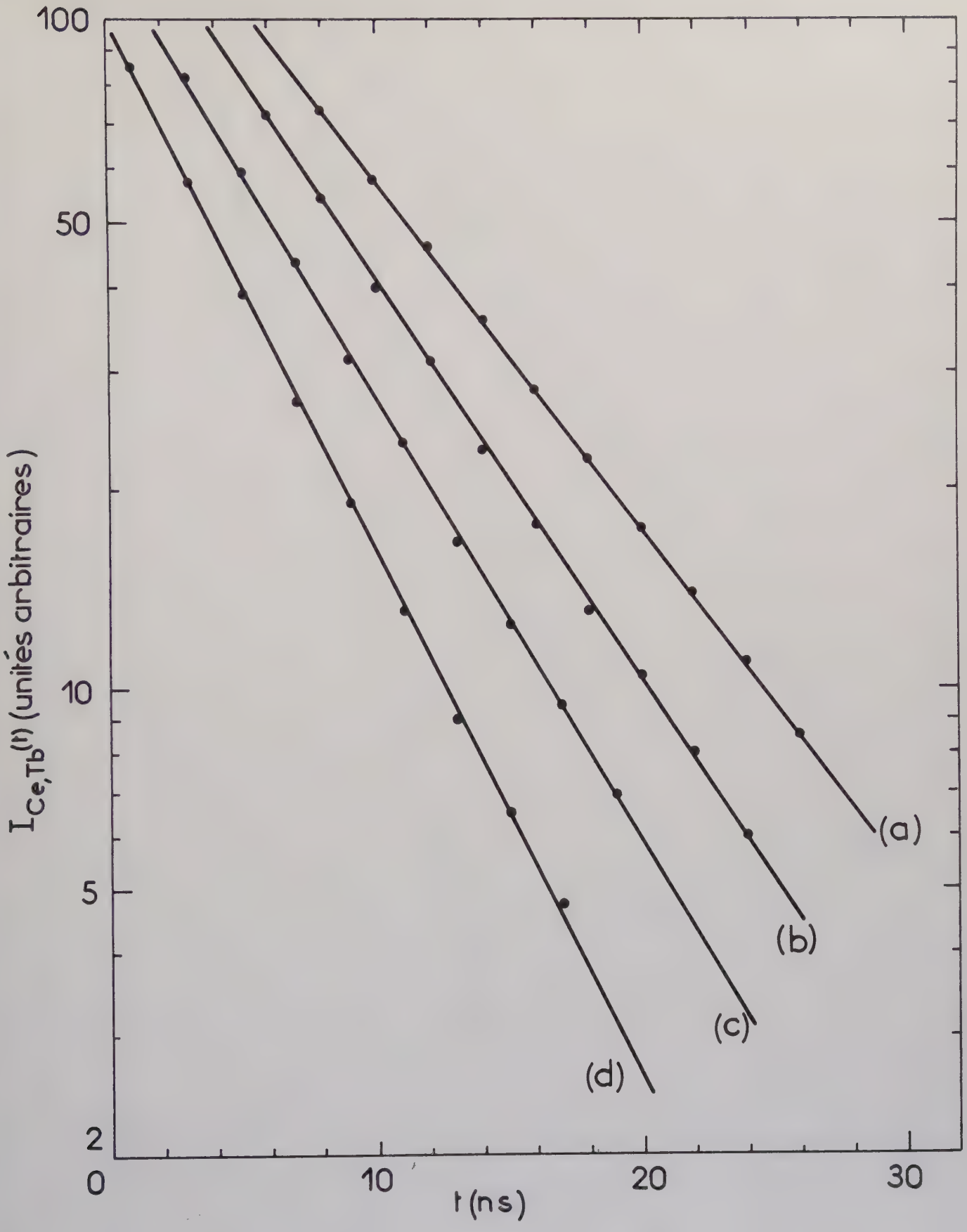


Figure 52 : Fonctions de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$ aux températures 77 (a), 300 (b), 380 (c) et 523 K (d).

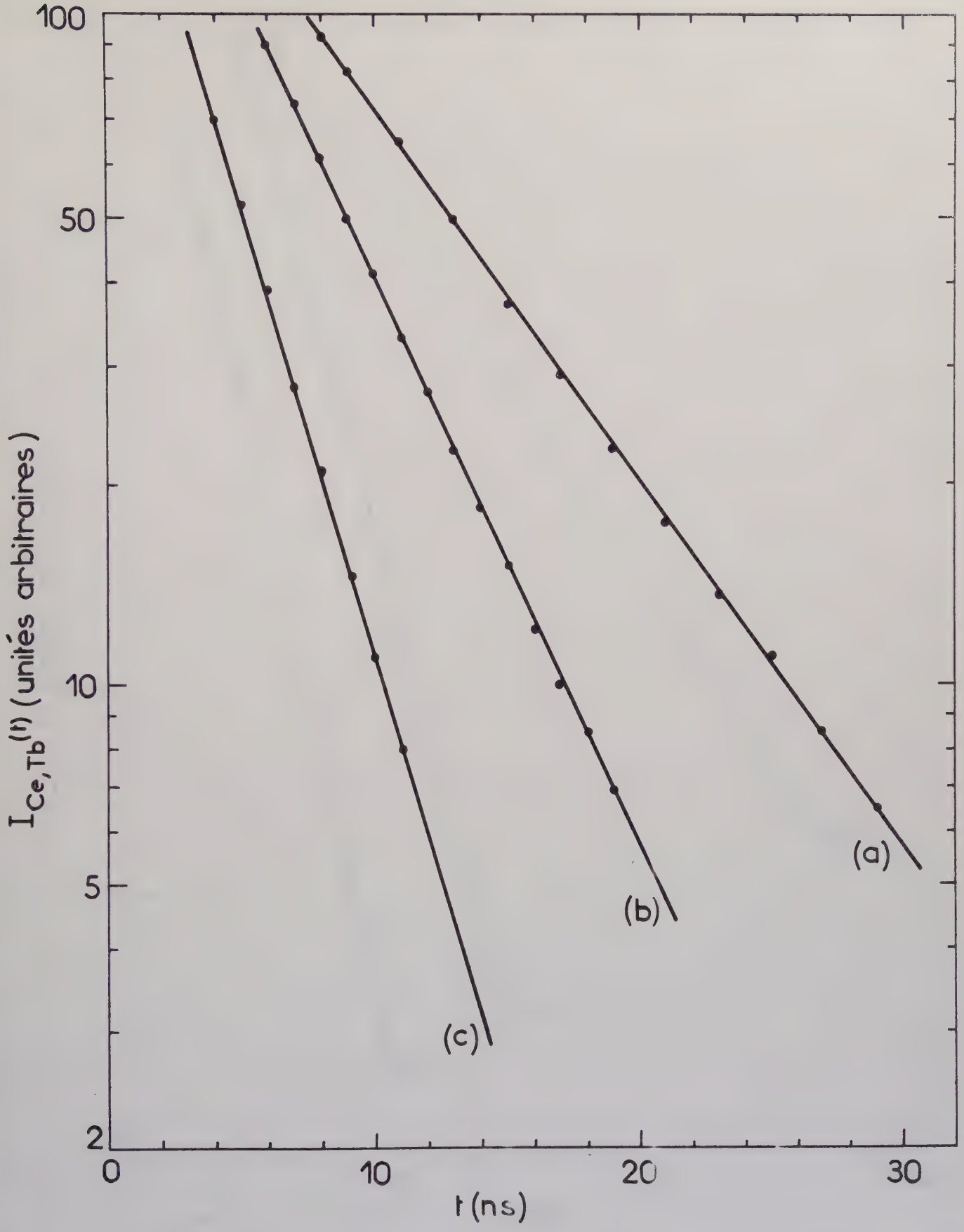


Figure 53 : Fonctions de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $La_{0,75}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$ aux températures 77 (a), 300 (b), et 473 K (c).

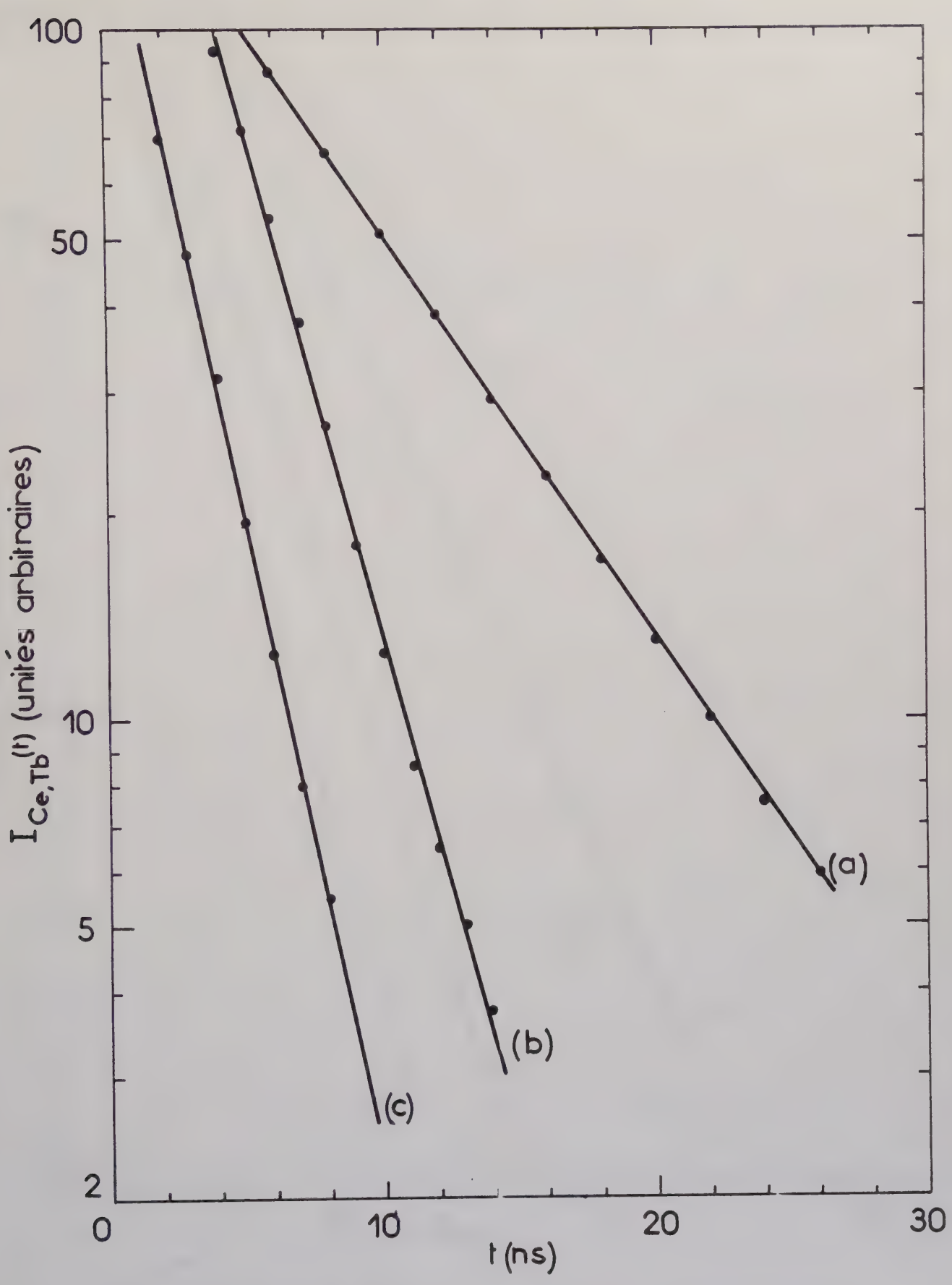
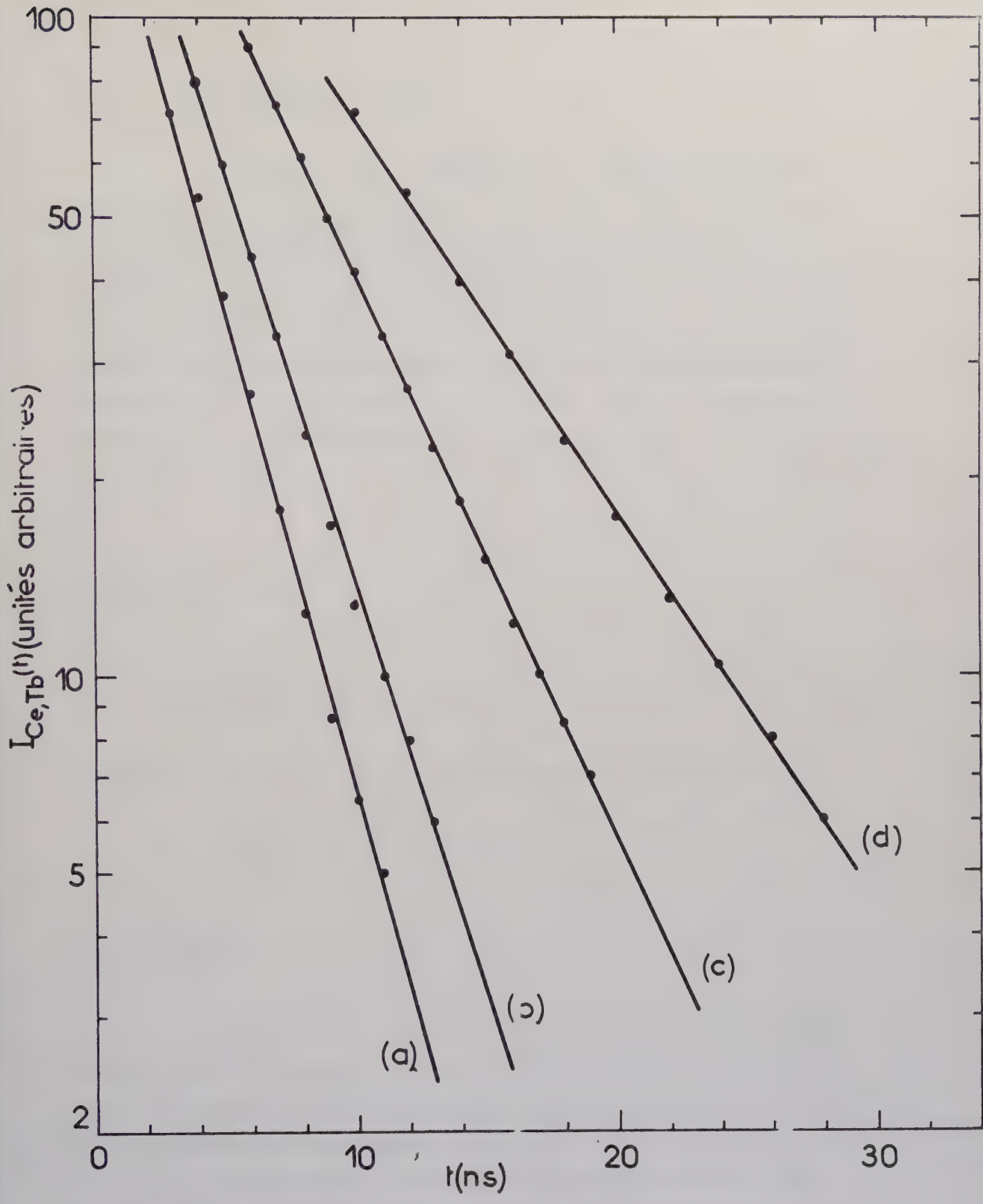


Figure 54 : Fonctions de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ aux températures 77 (a), 300 (b), et 423K(c).



Fi ure 55 : Influence de la concentration en c rium sur la fonction de déclin de l'émission de cet ion dans les composés $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$. (a) x=0,95, (b) x= 0,60 , (c) x= 0,20 , (d) x= 0, 5 (température ambiante).

3 - 3 - 2. Emission du terbium.

La fonction de déclin de l'ion Tb^{3+} a été étudiée dans les composés $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$ et $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3. On peut ainsi constater que la probabilité des émissions radiatives issues du niveau $|^5D_4\rangle$ ne dépend pratiquement pas de la présence de l'ion cérium, et qu'elle varie peu avec la température pour les échantillons contenant du lanthane. On a fait figurer, pour mémoire, dans ce tableau les résultats obtenus avec l'échantillon $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$.

	77 K	300 K	530 K
$La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$	3,2	3,2	3,2
$La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}PO_4$	3,3	3,4	3,5
$Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$	3,8	3,2	2,8

Tableau 3 : Durée de vie de l'ion Tb^{3+} exprimée en milliseconde, dans les composés $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$ pour $x = 0$, $x = 0,01$ et $x = 0,95$.

- 4. CONCLUSION.

L'étude de la variation avec la température, de la durée de vie de l'ion Ce^{3+} a montré que la probabilité radiative globale τ_d^{-1} de cet ion dans les composés contenant à la fois du cérium et du terbium augmentait principalement entre 77 et 400 K, alors qu'elle ne variait pas dans les produits contenant seulement du cérium. Cette variation de la probabilité radiative de Ce^{3+} se fait au profit de l'émission de l'ion Tb^{3+}, puisque comme on l'a signalé dans le premier chapitre de cette seconde partie, l'intensité des bandes du cérium

diminue tandis que celle des raies de l'ion Tb^{3+} augmente lorsque la température passe de 77 à 400 K.

Si l'on examine la variation avec la concentration en cérium de la durée de vie du niveau $^5D_{3/2}$ de cet ion, à la température ambiante, on constate (tableau 4) que la probabilité radiative globale de Ce^{3+} en présence de l'ion Tb^{3+} croît avec la concentration en cérium.

On peut conclure de ces deux résultats que le transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} est d'autant plus important que la concentration en cérium est plus forte et que la température est plus élevée. C'est ce mécanisme de transfert que l'on se propose d'expliquer dans la suite de ce mémoire.

	τ_d (ns)
$Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$	3,7 ± 0,5
$La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$	5,8 ± 0,5
$La_{0,75}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$	11 ± 0,5
$La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$	14 ± 0,5

Tableau 4 : Variation, avec la concentration en Ce^{3+}, à la température ambiante, de la durée de vie de l'émission de cet ion.

TROISIEME PARTIE

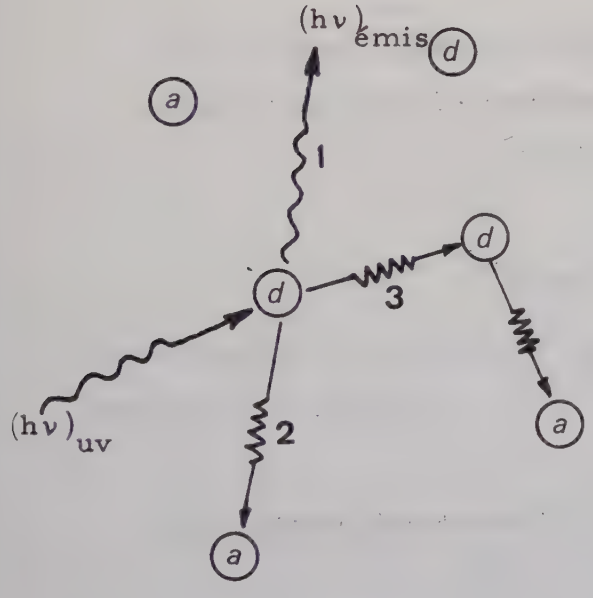
RAPPELS THEORIQUES SUR LES INTERACTIONS MULTIPOLAIRES ENTRE DEUX IONS

INTRODUCTION.

On considère un composé luminescent contenant deux ions activateurs de natures différentes, l'un (d) pouvant absorber l'énergie ultraviolette incidente, l'autre (a) n'absorbant pas directement ce rayonnement, mais étant éxcité par l'intermédiaire de l'ion (d). Dans un tel produit, l'ion (d) est appelé donneur et l'ion (a) accepteur.

Lorsque l'ion donneur (d) absorbe le quantum d'énergie $h\nu$, il se trouve porté à un niveau excité et peut revenir à l'état fondamental par l'un des quatre mécanismes suivants :

- émission propre,
- retour non radiatif,
- transfert d'énergie direct à un ou plusieurs ions accepteurs (d → a),
- transfert d'énergie vers un ou plusieurs ions donneurs, suivi d'un transfert d'énergie à un ion accepteur.



(1) émission propre, (2) transfert direct, (3) diffusion de l'énergie.

Le rendement quantique de transfert peut se définir à partir des probabilités de désexcitation du donneur en présence et en l'absence de l'accepteur, la probabilité de désexcitation P_d du donneur en présence de l'accepteur ayant pour valeur :

$$P_d = P_{da} + P_{do} \qquad 3\ 1$$

où P_{da} est la probabilité de transfert donneur - accepteur et P_{do} la probabilité d'émission spontanée du donneur lorsqu'il est seul, c'est à dire la somme des probabilités de transitions radiatives P_R et non radiatives P_{NR}.

Le rendement de transfert est alors défini comme le rapport de la probabilité de transfert à la probabilité totale de désexcitation du donneur.

$$\eta_T = \frac{P_{da}}{P_{da} + P_{do}} \qquad 3.2$$

Dans le cas du régime transitoire qui suit l'excitation, cette relation peut se transformer comme suit :

Si n_o est le nombre d'ions donneurs excités à l'instant $t = 0$, en l'absence d accepteur, à l'instant t et pendant l'intervalle de temps dt la variation du nombre d'ions excités s'écrit :

$$dn = dn_R + dn_{NR} = - p_{do}\, n\, dt$$

$$n = n_o \exp(- p_{do}\, t)$$

où dn_R représente la variation du nombre d'ions excités donnant lieu à une émission,

et dn_{NR}, correspond à la diminution, par transitions non radiatives, du nombre d'ions excités.

$$dn_R = - p_R\, n_o \exp(- p_{do}\, t)\, dt$$

Le nombre total de photons donnant lieu à des transitions radiatives est donc :

$$N_{do} = \int_o^\infty - dn_R = \frac{p_R}{p_{do}} \; n_o \qquad 3.3$$

Lorsque le donneur et l'accepteur sont en présence, si n_o est le nombre d'ions excités à l'instant $t = 0$, à l'instant t, la diminution du nombre d'ions excités s'écrit pour un intervalle de temps dt :

$$dn = dn_R + dn_{NR} + dn_T = - p_d \, n \, dt$$

où dn_T correspond à la diminution, par transfert d'énergie du nombre d'ions excités.

$$dn_R = - p_R \; n_o \exp(- p_d \, t) \; dt$$

$$N_d = \int_o^\infty - dn_R = \frac{p_R}{p_d} \; n_o \qquad 3.4$$

Le rendement de transfert en régime permanent, peut alors être défini à partir de la relation

$$\eta_T = \frac{N_{do} - N_d}{N_{do}} \qquad 3.5.$$

où N_d et N_{do} représentent les nombres de photons respectivement émis par le donneur en présence et en l'absence de l'accepteur, pour une même concentration en donneur et un même nombre de photons incidents.

Soit :

$$\eta_T = 1 - \frac{p_{do}}{p_d} \qquad 3.6$$

ou encore :

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_d}{\tau_{do}} \qquad 3.7$$

La relation 3.5 peut être transformée en faisant intervenir les rendements quantiques de luminescence η_d et η_{do} du donneur en présence et en l'absence de l'accepteur,

$$N_d = \eta_d \, n_o \qquad 3.8$$

$$N_{do} = \eta_{do} \, n_o \qquad 3.9$$

La relation 3.5 s'écrit alors :

$$\eta_T = 1 - \frac{\eta_d}{\eta_{do}} \qquad 3\ 10$$

Si les nombres de photons absorbés par le donneur en présence et en l'absence du donneur sont égaux, la relation 3. 10 peut aussi s'écrire, à l'aide des intensités des photocourants correspondant aux émissions du donneur dans ces deux cas,

$$\eta_T = 1 - \frac{I_d}{I_{do}} \qquad 3.11$$

Nous montrerons dans la quatrième partie de ce mémoire que cette hypothèse est à rejeter si les ions accepteurs peuvent absorber une partie du rayonnement ultraviolet incident.

CHAPITRE 1.

INTERACTIONS DIPOLAIRES ET QUADRIPOLAIRES ELECTRIQUES - THEORIE DE DEXTER.

1 - 1. HAMILTONIEN D'INTERACTION.

Soient deux atomes en interaction, un atome donneur (d) et un atome accepteur (a). Chacun des électrons des atomes sera défini par sa distance $\overrightarrow{r_{ai}}$ pour l'accepteur et $\overrightarrow{r_{di}}$ pour le donneur, au centre de l'atome correspondant.

L'hamiltonien du système se met sous la forme :

$$H_t = H_a^o(\overrightarrow{r_a}, Q_a) + H_d^o(\overrightarrow{r_d}, Q_d) + H'(\overrightarrow{r_a}, \overrightarrow{r_d}, \overrightarrow{R_{DA}}) \qquad 3.12$$

où Q_d et Q_a sont respectivement les coordonnées nucléaires du donneur et de l'accepteur, $|\overrightarrow{R_{DA}}|$ la distance des noyaux du donneur et de l'accepteur, et $\overrightarrow{r_d}$, $\overrightarrow{r_a}$ les coordonnées électroniques du donneur et de l'accepteur ($\overrightarrow{r_d} = \sum_i^{N_d} \overrightarrow{r_{di}}$).

Le terme de perturbation H' s'écrit :

$$H' = \frac{e^2}{\varepsilon}\left[\frac{1}{|\overrightarrow{R_{DA}}|} + \frac{1}{|\overrightarrow{r_{ad}}|} - \frac{1}{|\overrightarrow{r_{aD}}|} - \frac{1}{|\overrightarrow{r_{dA}}|}\right] \qquad 3.13$$

où les différents termes correspondent respectivement aux interactions suivantes : entre les noyaux ($1/\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|$), entre les électrons ($1/\left|\overrightarrow{r_{ad}}\right|$), entre les électrons du donneur et le noyau de l'accepteur ($1/\left|\overrightarrow{r_{dA}}\right|$) et entre les électrons de l'accepteur et le noyau du donneur ($1/\left|\overrightarrow{r_{aD}}\right|$).

Si l'on choisit un système d'axes rectangulaires (x , y , z) centré sur le noyau de l'atome donneur et dont l'axe oz joint les deux noyaux, l'expression de $1/\left|\overrightarrow{r_{ad}}\right|$ est :

$$\frac{1}{\left|\overrightarrow{r_{ad}}\right|} = \frac{1}{\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|}\left[\frac{(x_d - x_a)^2 + (y_d - y_a)^2 + (z_d - z_a)^2 - 2\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right| Z}{R^2_{DA}} + 1\right]^{-1/2}$$

Dans le crochet la fraction étant une quantité petite, on peut effectuer un développement en série de Taylor en ne gardant, si l'on s'intéresse aux interactions dipolaires, que les termes en $1/R^2_{DA}$, soit :

$$\frac{1}{\left|\overrightarrow{r_{ad}}\right|} = \frac{1}{\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|}\left[1 - \frac{(x_d - x_a)^2 + (y_d - y_a)^2 - 2(z_d - z_a)^2 - 2\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|(z_d - z_a)}{2\,R^2_{DA}}\right]$$

Des calculs analogues peuvent être effectués sur les termes $1/\left|\overrightarrow{r_{aD}}\right|$ et $1/\left|\overrightarrow{r_{dA}}\right|$, ce qui donne :

$$\frac{1}{\left|\overrightarrow{r_{aD}}\right|} = \frac{1}{\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|}\left[1 - \frac{x_a^2 + y_a^2 - 2z_a^2 + 2z_a\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|}{2\,R^2_{DA}}\right]$$

$$\frac{1}{\left|\overrightarrow{r_{dA}}\right|} = \frac{1}{\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|}\left[1 - \frac{x_d^2 + y_d^2 - 2z_d^2 + 2z_d\left|\overrightarrow{R_{DA}}\right|}{2\,R^2_{DA}}\right]$$

Le terme de perturbation 3.13 s'écrit alors :

$$H' = \frac{e^2}{\varepsilon R^3_{DA}} \left[x_d x_a + y_d y_a - 2 z_d z_a \right] \qquad 3.14$$

ou encore :

$$H' = \frac{e^2}{\varepsilon R^3_{DA}} \left[\vec{r}_d \vec{r}_a - \frac{3(\vec{r}_d \cdot \vec{R}_{DA})(\vec{r}_a \cdot \vec{R}_{DA})}{R^2_{DA}} \right]$$

3.15

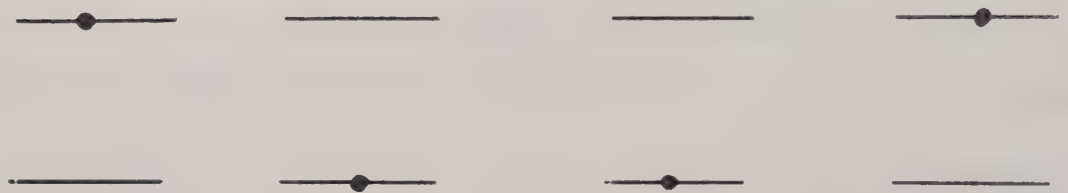
qui représente l'Hamiltonien d'interaction dipolaire. Pour obtenir l'Hamiltonien d'interaction dipole quadripole il faudrait effectuer un développement en $1/R^4_{DA}$.

Par la suite, c'est la valeur moyenne de cet Hamiltonien, pour toutes les directions que peut prendre $\overrightarrow{R_{DA}}$ qui sera utilisée, c'est à dire :

$$\left| \langle H \rangle \right|^2 = \frac{2}{3} \frac{e^4}{\varepsilon^2 R^6} \left| \langle \vec{r}_d \rangle \right|^2 \left| \langle \vec{r}_a \rangle \right|^2 \qquad 3.16$$

1 - 2. PROBABILITE DE TRANSFERT : THEORIE DE DEXTER /2/.

On peut représenter schématiquement comme suit les états initial et final du système de deux ions en interaction entre lesquels a lieu un transfert d'énergie.



Etat initial Ψ_I Etat final Ψ_F

Dans l'état initial Ψ_I , le donneur se trouve à l'état excité φ'_d , tandis que l'accepteur est dans son état fondamental φ_a ; Et dans l'état final Ψ_F , c'est le donneur qui est à l'état fondamental φ_d , alors que l'accepteur est porté à l'état excité φ'_a.

La probabilité de transfert D → A est donnée par l'expression :

$$P_{da} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_E \left| \int \Psi_I^* H_1 \Psi_F \, d\tau \right|^2 \qquad 3.17$$

où ρ_E désigne la densité des états d'énergie E et à condition que les énergies soient les mêmes pour Ψ_I et Ψ_F.

Cette probabilité de transfert peut encore s'écrire :

$$P_{da} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_f (g'_d\, g_a)^{-1} \int dE \int p_a(w_a)dw_a \int p'_d(w'_d)dw'_d$$

$$\left| \langle H_1(w'_d,\ w_a \quad w'_d - E,\ w_a + E) \rangle_{if} \right|^2 ,$$

3.18

Les sommes sur i et f s'étendant à toutes les transitions qui peuvent contribuer au transfert. Dans cette relation, on a supprimé les indices i et f sur les paramètres d'énergie dans le but de simplifier l'écriture.

$p'_d(w'_d)$ représente la probabilité qu'a le donneur de se trouver dans l'état d'énergie w'_d et $p_a(w_a)$ celle qu'a l'accepteur de se trouver dans l'état d'énergie w_a, les fonctions $p'_d(w'_d)$ et $p_a(w_a)$ étant normalisées. g'_d et g_a désignent respectivement les degrés de générescence de l'état excité du donneur et de l'état fondamental de l'accepteur.

En combinant 3.16 et 3.18 on obtient :

$$P_{da} = \frac{4\pi}{3\hbar} \frac{e^4}{\varepsilon^2 R^6} \sum_i \sum_f (g'_d g_a)^{-1} \int dE \left\{ \int p_a(w_a) dw_a \left| \langle \vec{r}_a(w_a \quad w_a + E) \rangle \right|^2 \right\}$$

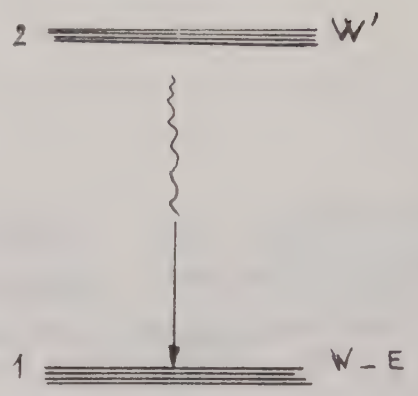
$$\left\{ p'_d(w'_d)dw'_d \left| \langle \vec{r}_d(w'_d,\ w_1 - E) \rangle \right|^2 \right\} \qquad 3.19$$

Pour évaluer les éléments de matrice, on va utiliser les coefficients d'absorption et la constante de déclin de l'ion donneur.

1 - 2 - 1. Probabilité d'émission spontanée.

La probabilité d'émission spontanée pour un atome isolé est donnée par le premier coefficient d'Einstein :

$$A_{21}(E) = \frac{4\, e^2\, E^3}{3\hbar^4 C^3} \left| \langle \vec{r}_{21} \rangle \right|^2 \qquad 3.20$$



Dans le cas d'un ion inséré dans un cristal, cette formule doit être modifiée, car on doit tout d'abord tenir compte de la constante diélectrique relative du milieu. Il faut donc multiplier le second membre de 3.20 par $(\mathcal{E}/\mathcal{E}_o)^2$ où $\mathcal{E}$ est le champ électrique dans le milieu et $\mathcal{E}_o$ représente le champ dans le vide. On doit aussi tenir compte de l'indice de refraction n qui intervient par l'intermédiaire du vecteur d'onde dans le milieu considéré. La relation 3.20 s'écrit donc :

$$A_{21}(E) = \frac{4\, e^2\, E^3}{3\hbar^4 C^3} \left| \langle \vec{r}_{21} \rangle \right|^2 \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_o}\right)^2 n^3 \qquad 3.21$$

A cause des vibrations des ions voisins, les niveaux fondamental et excité ne sont pas parfaitement définis. Il est donc nécessaire d'introduire la probabilité $p'(w')$ de trouver un électron dans un état énergétique w'.

Enfin, si les niveaux (2) et (1) sont dégénérés, il faut sommer sur tous ces niveaux et diviser par le degré de dégénérescence

g_2 du niveau supérieur pour tenir compte du fait qu'un seul de ces niveaux est occupé par l'électron excité.

La relation 3.21 devient alors :

$$A_{21}(E) = \overline{\sum_i} \overline{\sum_f} \frac{4\,e^2\,E^3}{3\,\hbar^4\,C^3} \frac{n^3}{g_2} \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_o}\right)^2 \int \left| \langle \vec{r}_{if}(w', w' - E) \rangle \right|^2 p'(w')\,dw' \qquad 3.22$$

où l'intégration est étendue à tout l'intervalle énergétique occupé par le niveau excité. La forme de A_{21} correspond au spectre d'émission et l'intégrale $\int A_{21}(E)\,dE$ qui représente la probabilité totale d'émission des niveaux excités est égale à l'inverse de la durée de vie de l'atome excité, en ne tenant pas compte des transitions non radiatives :

$$\int A_{21}(E)\,dE = 1/\tau \qquad 3.23$$

On introduira une fonction normalisée $f(E)$ pour représenter la forme du spectre d'émission :

$$A_{21}(E) = \frac{1}{\tau} f(E) \qquad 3.24$$

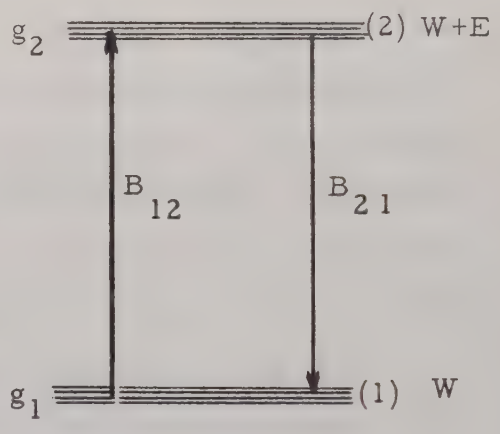
Les relations 3.22 et 3.24 conduisent alors à :

$$\sum_i \sum_f \int \left| \langle \vec{r}(w', w' - E) \rangle \right|^2 p'(w')\,dw' = \frac{3\,\hbar^4 C^3}{4\,e^2\,E^3} \left(\frac{\mathcal{E}_o}{\mathcal{E}}\right)^2 \frac{g_2}{n^3} \frac{1}{\tau} f(E) \qquad 3.25$$

Le deuxième membre de cette expression peut donc être évalué expérimentalement par la mesure de la durée de vie et par l'étude du spectre d'émission du donneur. Quant au premier membre, il correspond à la première expression sous le signe somme de la relation 3.19.

1 - 2 - 2. Probabilité d'absorption.

La probabilité d'émission induite est donnée par le deuxième coefficient d'Einstein B_{21}. La relation d'Einstein entre les deux coefficients A_{21} et B_{21} s'écrit :



$$B_{21} = \frac{\hbar^2 C^3 \pi}{2 E^3 n^3} A_{21} \qquad 3.26$$

avec :

$$g_2 B_{21} = g_1 B_{12} \qquad 3.27$$

où g_1 et g_2 sont les poids statistiques des niveaux 1 et 2.

Les relations 3.22 , 3.26 et 3.27 conduisent, pour la probabilité d'absorption B_{12} à :

$$B_{12} = \sum_i \sum_f \frac{2\pi e^2}{3\hbar^2 g_1} \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_o}\right)^2 \left|\langle \vec{r}_{if}(w , w+E)\rangle\right|^2 p\, w)\, dw \qquad 3.28$$

où p(w) désigne la probabilité de trouver l'ion dans un état excité w. On montre aisément que B_{12} est relié à la section efficace d'absorption $\sigma(E)$ par la relation :

$$B_{12} = \frac{C}{2\pi\hbar\, nE}\, \sigma(E) \qquad 3.29$$

Si l'on introduit la fonction normée $F(E)$ dont la forme correspond au spectre d'absorption et telle que :

$$\sigma(E) = Q\ F(E) \qquad 3.30$$

avec $$Q = \int \sigma(E)\, dE\ , \qquad 3.31$$

section efficace d'absorption, les relations 3.28 , 3.29 , et 3.30 conduisent à :

$$Q\ F(E) = \frac{4\pi^2\, n\, E\, e^2}{3\hbar\, C\, g_1} \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_o}\right)^2 \sum_i \sum_f \int \left| \langle \vec{r}_{if}(w, w+E) \rangle \right|^2 p(w)\, dw \qquad 3.32$$

ou encore :

$$\sum_i \sum_f \left| \langle \vec{r}_{if}(w, w+E) \rangle \right|^2 p(w) dw = \frac{3\hbar\, C\, g_1}{4\pi^2 n\, E\, e^2} \left(\frac{\mathcal{E}_o}{\mathcal{E}}\right)^2 Q\ F(E) \qquad 3.33$$

En utilisant les relations 3.28, relative à l'ion donneur ($g_2 = g'_d$) et 3.33 relative à l'ion accepteur ($g_1 = g_a$), la formule 3.19 donnant la probabilité d'interaction dipolaire s'écrit :

$$P_{da} = \frac{3\hbar^4 C^4 Q_a}{4\pi n^4} \left(\frac{\mathcal{E}_o}{\varepsilon^{1/2}\mathcal{E}}\right)^4 \frac{1}{\tau} \frac{1}{R^6} \int \frac{f_d(E)\, F_a(E) dE}{E^4} \qquad 3.34$$

où l'intégrale $\int \frac{f_d(E)\ F_a(E)\, dE}{E^4}$ est fonction du recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. On constate donc que s'il n'existe pas de recouvrement

entre les deux spectres, le transfert ne peut avoir lieu.

Remarque concernant les unités :

Dans la relation de DEXTER 3.34 la section efficace intégrée d'absorption Q est exprimée en cm^2 . eV, et l'intégrale de recouvrement en eV^{-5}.

Il faut noter enfin que la section efficace intégrée d'absorption est elle-même reliée à la force d'oscillateur par la relation /43/

$$Q = \frac{\pi e^2}{9 mC} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} f$$

Des calculs analogues ont été effectués par DEXTER dans l'hypothèse d'une interaction électrique dipole - quadripole. Ils conduisent à une expression faisant toujours intervenir l'intégrale de recouvrement, mais dans laquelle la distance entre les deux noyaux figure à la puissance 8 au lieu de 6 dans le cas de l'interaction dipole - dipole.

La distance critique de transfert d'énergie entre un ion donneur et un ion accepteur est la distance R_o à laquelle doivent se trouver ces deux ions pour que la probabilité de transfert soit égale à la probabilité de désexcitation totale du donneur : $P_{da} = 1/\tau_{do}$.

Sachant que le rendement quantique $\eta_{do} = \frac{P_R}{P_R + P_{NR}}$

du donneur est égale à τ_{do} / τ la re ation 3.34 devient :

$$P_{da} = \frac{3 \hbar^4 C^4 Q_a}{4 \pi n^4} \left(\frac{\mathcal{E}_o}{\varepsilon^{1/2} \mathcal{E}} \right)^4 \frac{\eta_{do}}{\tau_{do}} \cdot \frac{1}{R^6} \int \frac{f_d(E) F_a(E) dE}{E^4} \quad 3.35$$

La distance critique s'écrit alors :

$$R_o^6 = \frac{3\hbar^4 C^4 Q_a}{4\pi n^4} \left(\frac{\mathcal{E}_o}{\varepsilon^{1/2}\mathcal{E}}\right)^4 \eta_{do} \int \frac{f_d(E)\ F_a(E)\, dE}{E^4} \qquad 3.36$$

Par la suite on posera pour simplifer l'écriture :

$$P_{da} = \alpha / R^6 \qquad 3.37$$

avec $$\alpha = \frac{3\hbar^4 C^4 Q_a}{4\pi n^4} \left(\frac{\mathcal{E}_o}{\varepsilon^{1/2}\mathcal{E}}\right)^4 \frac{\eta_{do}}{\tau_{do}} \int \frac{f_d(E)\ F_a(E)\ dE}{E^4} \qquad 3.38$$

La relation 3.36 s'écrit alors :

$$R_o = (\alpha\ \tau_{do})^{1/6} \qquad 3.39$$

L'expression 3.34 qui relie la probabilité de transfert, à la force d'oscillateur des transitions de l'ion accepteur, à la durée de vie des niveaux excités du donneur, et aux spectres d'émission et d'absorption du donneur et de l'accepteur, ne fait pas intervenir directement la température à laquelle est porté le produit luminescent, sinon par l'intermédiaire de la variation thermique de l'intégrale de recouvrement et du rendement quantique η_{do} de l'émission du donneur en l'absence de l'accepteur. Or, on a vu dans l'exposé des résultats expérimentaux que la probabilité de transfert variait considérablement avec la température, alors que les spectres d'émission de l'ion Ce^{3+} et d'excitation de l'ion Tb^{3+}, ainsi que η_{do}, en dépendaient peu. Aussi, en déduit-on que la cinétique de DEXTER ne permet pas d'expliquer complètement les résultats expérimentaux obtenus avec les phosphates mixtes étudiés.

CHAPITRE 2

INFLUENCE DU TRANSFERT D'ENERGIE SUR LA FORME DE LA COURBE DE DECLIN DE L'EMISSION DU DONNEUR

2 - 1. INTRODUCTION.

Les calculs présentés dans ce chapitre ont été développés par INOKUTI et HIRAYAMA [3]. Si deux ions donneurs sont en présence d'ions accepteurs, on peut écrire la probabilité de trouver à l'instant t un ion donneur excité sous la forme :

$$p(t) = \exp(-t/\tau_{do}) \prod_{i=1}^{N} \exp\left[-P_{da}(R_i)t\right] \qquad 3.41$$

Dans cette relation τ_{do} est la constante de temps de l'émission du donneur ; $P_{da}(R_i)$ représente la probabilité de transfert direct vers un accepteur se trouvant à la distance R_i, et N correspond au nombre total d'ions accepteurs contenu dans un volume fini autour du donneur.

A l'échelle macroscopique, c'est la moyenne statistique $\Phi(t)$ de p(t) qui correspond à la mesure de l'intensité d'émission. Si w(R) est la probabilité de distribution des ions accepteurs autour d'un ion donneur l'expression 3.41 devient :

$$\Phi(t) = \Phi(o)\exp(-t/\tau_{do}) \lim_{\substack{N\to\infty \\ V\to\infty}} \left\{ \int_V w(R\ dv \exp\left(-P_{da}(R)\,t\right) \right\}^N \qquad 3.42$$

Dans cette relation le volume sphérique $v = \frac{4}{3} \pi R_v^3$ sur lequel est effectuée l'intégration est choisi suffisa nent grand pour contenir un nombre fini d'accepteurs. La probabilité de distribution $w(R)$ s'écrit alors :

$$w(R)\, dv = \frac{4 \pi R^2}{v} dR \qquad 3.43$$

3.42 et 3.43 conduisent à :

$$\Phi(t) = \Phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) \lim_{\substack{N \to \infty \\ R_v \to \infty}} \left\{ \int_o^{R_v} 3 \frac{R^2}{R_v^3} dR \exp\left[- P_{da}(R)\, t \right] \right\}^N$$

3.44

La fonction $\Phi(t)$ qui est proportionnelle à l'intensité d'émission du donneur, correspond donc à la loi de déclin de l'émission. La relation 3.44 montre que la fonction de déclin n est pas exponentielle, puisque lorsque le déclin a lieu, le nombre des donneurs excités ayant dans leur proche voisinage des accepteurs à l'état fondamental décroît, ce qui a pour effet d'augmenter la distance R, donc de diminuer la probabilité de transfert.

La connaissance de la relation entre la probabilité de transfert et la distance R séparant un ion donneur et un ion accepteur doit permettre de déterminer la loi de déclin.

2 - 2. LOI DU DECLIN DE L'EMISSION DE L'ION DONNEUR DANS L'HYPOTHESE D'UNE INTERACTION MULTIPOLAIRE[3].

En combinant les relations 3.35 et 3.36 du chapitre précédant, la probabilité de transfert par interaction multipolaire électrique peut se mettre sous la forme :

$$P_{da}(R) = \left(\frac{R_o}{R}\right)^s \frac{1}{\tau_{do}} \qquad 3.45$$

avec $s = 6$, 8 ou 10 suivant que le couplage est de types dipole - dipole, dipole - quadripole ou quadripole - quadripole, soit, en portant dans la relation 3.44 :

$$\Phi(t) = \Phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) \lim_{\substack{N\to\infty \\ R_v\to\infty}} \left\{ \int_o^{R_v} 3 \frac{R^2}{R_v^3} \, dR \exp\left[- \frac{t}{\tau_{do}} \left(\frac{R_o}{R}\right)^s \right] dR \right\}^N \qquad 3.46$$

L'intégration de l'expression 3.46 s'effectue en posant :

$$z = \frac{t}{\tau_{do}} \left(\frac{R_o}{R}\right)^s \qquad \text{et} \qquad dR = - \frac{R}{s\,z} \, dz \qquad 3.47$$

Si l'on porte ces expressions dans la relation 3.46 on obtient :

$$\Phi(t) = \Phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) \lim_{\substack{N\to\infty \\ z_v\to 0}} \left\{ \frac{3}{s} \, z_v^{3/s} \int_{Z_v}^{\infty} z^{-(1+3/s)} \exp(-z) \, dz \right\}^N \qquad 3.48$$

L'intégrale converge pour $s > 3$, ce qui est toujours le cas puisque $s = 6$, 8 ou 10. Après développement, l'intégrale devient :

$$\int_{Z_v}^{\infty} z^{-(1 + 3/s)} \exp(-z)\, dz = \frac{s}{3} \left\{ z_v^{-3/s} \exp(-z_v) - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) + \frac{s}{s - z} z_v^{2-3/s} + \varepsilon \right\} \qquad 3.49$$

le deuxième facteur de l'expression 3.48 s'écrit compte-tenu de 3.49 :

$$\lim_{\substack{N\to\infty \\ z_v\to 0}} \left\{ \exp(- z_v) - z_v^{3/s} \Gamma(1 - 3/s) + \frac{s}{s - z} z^2 \right\}^N \qquad 3.50$$

Quand $z_v \longrightarrow 0$, 3.50 prend la forme :

$$\lim_{N\to\infty} \left\{ 1 - z_v^{3/s} \Gamma(1 - 3/s) \right\}^N \qquad 3.51$$

Puisque le terme apparaissant dans le crochet est petit on a :

$$\lim_{N\to\infty} \left\{ 1 - z_v^{3/s} \Gamma(1 - 3/s) \right\}^N \simeq 1 - N z_v^{3/s} \Gamma(1 - 3/s)$$

$$\simeq \exp\left\{ - N z_v^{3/s} \Gamma(1 - 3/s) \right\} \qquad 3.52$$

En tenant compte de 3.52 et 3.47, la relation 3.48 devient :

$$\phi(t) = \phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) \exp\left\{ - N \left(\frac{t}{\tau_{do}}\right)^{3/s} \left(\frac{R_o}{R_v}\right)^3 \Gamma(1 - 3/s) \right\}$$

La concentration en molécules d'accepteur par litre étant définie par :

$$N_a = \frac{N}{\frac{4\pi}{3} R_v^3} \qquad 3.53$$

la loi de déclin s'écrit finalement :

$$\Phi(t) = \Phi(o)\exp\left\{ (-t/\tau_{do}) - \frac{4}{3}\pi N_a R_o^3 \Gamma(1 - \frac{3}{s}) \left(t/\tau_{do}\right)^{3/s} \right\} \qquad 3.54$$

Elle n'est pas exponentielle, sauf lorsque t devient grand ; dans ce dernier cas, le deuxième terme de l'exposant étant négligeable, la loi de déclin se confond avec celle de l'émission du donneur lorsqu'il est seul.

Dans le cas d'un couplage par interaction dipolaire, la relation 3.54 se met sous la forme :

$$\Phi(t) = \Phi(o)\exp(-t/\tau_{do}) \exp\left\{ -\frac{4}{3}\pi N_a R_o^3 \Gamma(1/2) \left(t/\tau_{do}\right)^{1/2} \right\} \qquad 3.55$$

On constate que la loi de déclin représentée par la relation 3.55 ne fait intervenir que la concentration en accepteur. La concentration en donneur et la température n'apparaissent donc pas comme des paramètres influant sur cette loi. Il faut alors en conclure que le transfert par interaction multipolaire ne peut pas expliquer les résultats expérimentaux relatés dans la deuxième partie de ce mémoire.

2 - 3. INFLUENCE, SUR LE DECLIN DE L'EMISSION DE L'ION DONNEUR, D'UN TRANSFERT PAR ECHANGE ELECTRONIQUE.

Les calculs ont été effectués par INOKUTI et HIRAYAMA[3] en se basant sur l'expression de la probabilité de transfert par mécanisme d'échange donnée par DEXTER[2]:

$$P_{da} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int f_d(E)\ F_a(E)\, dE \qquad 3.56$$

avec $$Z^2 = K^2 \exp(-2R/L)$$

où K est une constante ayant les dimensions d'une énergie et L une constante appelée valeur moyenne du rayon de Bohr[2].

La relation 3.56 peut se mettre sous la forme :

$$P_{da} = \frac{1}{\tau_{do}} \exp\left[\gamma(1 - R/R_o)\right] , \qquad 3.57$$

relation dans laquelle R_o définit une distance critique c'est-à-dire une distance pour laquelle $P_{da}\ \tau_d = 1$.

La relation 3.57 est obtenue en posant :

$$\gamma = -\frac{2R_o}{L} \qquad 3.58$$

et

$$\frac{1}{\tau_{do}} \exp(\gamma) = \frac{2\pi}{\hbar} K^2 \int f_d(E)\ F_a(E)\, dE \qquad 3.59$$

La loi de déclin 3.44 s'écrit donc, en tenant compte de 3.57 :

$$\Phi(t) = \Phi(o)\exp(-t/\tau_{do}) \lim_{\substack{N\to\infty \\ R_v\to\infty}} \left\{ \int_o^{R_v} \frac{3R^2}{R_v^3}\, dR \exp\left\{ -\frac{t}{\tau_{do}} \exp\gamma \exp\left(-\frac{\gamma R}{R_o}\right)\right\}\right\}^N$$

Après intégration et compte-tenu des limites sur N et R_v, l'expression de la fonction de déclin devient :

$$\Phi(t) = \Phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) \exp\left[-\frac{4}{3}\pi N_a \gamma^{-3} R_o^3 f(z)\right] \qquad 3.60$$

avec :
$$f(z) = 6z \sum_{n=o}^{\infty} \frac{(-z)^m}{m\,(m+1)^4} \qquad 3.61$$

$$\text{et } z = \frac{t}{\tau_{do}} \exp(\gamma)$$

La quantité $f(z)$ peut être calculée numériquement.

La relation 3.60 conduit encore à une loi de déclin variant avec la concentration de l'accepteur, mais indépendante de celle du donneur, ainsi que de la température, dans la mesure où ces deux paramètres n'influent pas sur l'intégrale de recouvrement. INOKUTI et HIRAYAMA[3] ont dressé des tables numériques dans lesquelles se trouvent rassemblées les valeurs de τ_d/τ_{do} et de η_d/η_{do}, où τ_d et η_d représentent respectivement la durée de vie moyenne et le rendement quantique du donneur en présence de l'accepteur.

L'examen de ces tables permet de constater que lorsque le rapport $\frac{c}{c_o} = \frac{4}{3}\pi N_a R_o^3$ est inférieur à l'unité, la fonction de déclin se présente sous la forme d'une courbe exponentielle de constante de temps voisine de τ_{do}.

INOKUTI et HIRAYAMA ont enfin montré que le rapport η_d / η_{do} peut se mettre sous la forme :

$$\eta_d / \eta_{do} = \exp(-\beta c/c_o) \qquad 3.62$$

qui est très proche de celle donnée par PERRIN [44] :

$$\eta_d / \eta_{do} = \exp(-c / c_o) \qquad 3.63$$

Dans l'expression 3.62 , β est une constante voisine de 1 lorsque le rapport c / c_o est faible. Dans de nombreux cas, et c'est en particulier celui vérifié pour nos résultats expérimentaux, la relation 3.63 constitue une bonne approximation

En conclusion, les mécanismes d'interaction d'échange ne permettent pas non plus de donner une interprétation satisfaisante des résultats obtenus avec les phosphates mixtes Ce - Tb.

Dans les calculs précédents, on a envisagé les différents mécanismes de transfert direct entre les ions donneurs et les ions accepteurs. Si l'on veut faire intervenir la concentration des ions donneurs dans l'expression de la probabilité de transfert, puisque l'expérience montre que la loi de déclin en dépend, il faut admettre que l'énergie d'excitation se propage entre les ions donneurs avant d'atteindre un ion accepteur non excité.

- 4. FORME DES COURBES DE DECLIN DE L'EMISSION DE L'ION DONNEUR DANS L'HYPOTHESE D'UNE DIFFUSION DE L'ENERGIE ENTRE IONS DONNEURS.

Si un transfert d'énergie par résonance entre ions donneurs est possible, l'excitation peut diffuser d'un ion donneur à un autre et parvenir ainsi au voisinage d'un ion accepteur à l'état fondamental où un transfert direct donneur- accepteur peut alors se produire. Quand la concentration des ions donneurs est élevée, la distance entre ces

ions est très courte et la diffusion est rapide. Du fait de cette rapidité, la distance donneur excité - accepteur à l'état fondamental n'intervient plus dans la probabilité de transfert et dans ces conditions la fonction de déclin qui se déduit de la relation 3.41 est une exponentielle. Ce phénomène de diffusion rapide a été étudié par GRANDRUD et MOOS[45].

Si la probabilité de diffusion est voisine de la probabilité de transfert direct, la courbe de déclin du donneur doit dépendre de la superposition des deux mécanismes. Les ions accepteurs proches des ions donneurs excités subissent un transfert direct, par contre les ions accepteurs éloignés d'ions donneurs excités, reçoivent l'énergie excitatrice après plusieurs diffusions.

La fonction de distribution $\psi(\vec{r}, t)$ des ions donneurs excités est solution de l'équation de propagation.

$$-\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D_d \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + \frac{1}{\tau_{do}} \psi(\vec{r}, t) + \sum_i u(|\vec{r}_i - \vec{r}(t)|)\, \psi(\vec{r}, t) \qquad 3.64$$

où $u(|\vec{r}_i - \vec{r}(t)|)$ représente la probabilité de transfert d'énergie d'une molécule de donneur d vers la i ème molécule d'accepteur a. On admettra que la relaxation de a est rapide. La résolution a été effectuée dans le cas de la diffusion lente par différents auteurs[46-48]. Dans le cas de la diffusion rapide DE GENNES[49] a proposé une résolution de l'équation de propagation. Plus récemment, YOKOTA et TANIMOTO[50] ont donné une solution qui s'appliquerait aux deux cas extrêmes. Le calcul effectué par ces auteurs dans l'hypothèse d'une interaction dipolaire électrique entre les ions donneurs est résumé ci-après.

L'équation 3.64 peut être transformée en posant :

$$\Psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r},t)\ e^{-t/\tau_{do}}$$

On obtient alors :

$$-\frac{\partial \varphi(\vec{r},t)}{\partial t} = -D_d \nabla^2 \varphi(\vec{r},t) + \sum_i u(|\vec{r} - \vec{r}_i(t)|)\ \varphi(\vec{r},t) \qquad 3.65$$

Cette équation bien que ressemblant à l'équation de Schrödinger est difficile à résoudre de par la présence du terme $\vec{r}_i(t)$ apparaissant dans la probabilité de transfert.

Toutefois, la résolution de l'équation 3.65 est simplifiée si l'on admet que $\vec{r}_i$ est indépendant du temps, mais qu'il se produit une diffusion de l'énergie d'un accepteur vers un autre. Soit D_a cette constante de diffusion. On remplace alors dans 3.65 D_d par $D = D_d + D_a$

L'équation 3.65 s'écrit ainsi :

$$-\frac{\partial \varphi(\vec{r},t)}{\partial t} = -D\nabla^2 \varphi(\vec{r},t) + \sum_i u(|\vec{r} - \vec{r}_i(t)|)\ \varphi(\vec{r},t) \qquad 3.66$$

Pour des valeurs élevées de D, la solution $\varphi(r,t)$ est solution de l'équation aux valeurs propres.

$$-D\nabla^2 \varphi(\vec{r}) + \sum_i u(|\vec{r} - \vec{r}_i|)\ \varphi(t) = \lambda \varphi(\vec{r}) \qquad 3.67$$

. La première méthode proposée par ces auteurs est la suivante :

Dans l'hypothèse d'une interaction dipole-dipole, la probabilité de transfert s'écrit 3.37 :

$$u(|\vec{r} - \vec{r}_i|) = \alpha'(\vec{r} - \vec{r}_i)^6$$

La durée de vie de l'état excité de l'ion donneur est fournie par la plus petite valeur propre de l'équation 3.67 , qui après résolution de cette équation, est égale à :

$$\frac{1}{\tau_D} = 4\pi N_a D \rho , \qquad 3.68$$

où D est la constante de diffusion (constante qui dépend de la concentration en donneur), et ρ la longueur moyenne de diffusion, qui est reliée à la constante α et à la constante de diffusion D par l'équation :

$$\rho = 0,68 \ (C/D)^{1/4} \qquad 3.69$$

.La deuxième méthode proposée par YOKOTA et TANIMOTO pour les faibles vitesses de diffusion, ce qui est généralement le cas dans les solides, est exposée brièvement ci-dessous :

En l'absence de diffusion, la fonction de déclin dans l'hypothèse de transfert dipole-dipole est donnée par la relation 3.55 :

$$\Phi = \Phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi N_a R_o^3 \Gamma(1/2) (t/\tau_{do})^{1/2} \right]$$

Mais quand la diffusion d'énergie entre les ions donneurs n'est pas négligeable, les calculs conduisant à la relation 3.55 doivent être repris. L'équation 3.42 doit alors s'écrire :

$$\Phi(t) = \Phi(o) \exp(-t/\tau_{do}) < \exp\left[-t (-D\Delta + \sum_i \frac{\alpha}{r_i^6}) \right] L >_{moy.}$$

3.70

où L est la distribution spatiale des ions donneurs.

Après développement limité au 4e ordre en D, la solution obtenue

est de la forme :

$$\Phi(t) = \Phi(o)\exp(-t/\tau_{do})\exp\left[-\frac{4}{3}\pi^{1/2}\Gamma(1/2)N_a(Ct)^{1/2}\left\{\frac{1 + 10{,}87x + 15{,}50x^2}{1 + 8{,}743x}\right\}^{3/4}\right] \qquad 3.71$$

expression dans laquelle :

$$x = D\alpha^{1/3}t^{2/3} \qquad 3.72$$

$$\alpha = \frac{R_o^6}{\tau_{do}} \qquad 3.73$$

On voit d'après la relation 3.71, que, si x devient grand, (c'est-à-dire t grand), $\Phi(t)$ est une fonction exponentielle du temps, soit :

$$\Phi(t) = \Phi(o)\exp(-t/\tau_{do})\exp\left[-\frac{4}{3}\pi^{1/2}\Gamma(1/2)N_a\alpha^{1/4}\left(\frac{15}{8{,}74}\right)^{3/4}D^{3/4}t\right] \qquad 3.74$$

La constante de déclin étant alors :

$$\tau_d^{-1} = \tau_{do}^{-1} + \tau_D^{-1} \qquad 3.75$$

avec :

$$\tau_D^{-1} = 11{,}4\,N_a\alpha^{1/4}D^{3/4} \qquad 3.76$$

ce qui est voisin de la valeur trouvée dans l'hypothèse d'une diffusion rapide. (relations 3.68 et 3.69).

Par contre lorsque la diffusion est nulle (x = 0) la relation 3.71 redonne l'expression 3.55.

2 - 5. CONCLUSION.

La relation 3.74 permet d'expliquer alors les résultats expérimentaux suivants :

1) La décroissance exponentielle observée dans l'étude du déclin de l'émission du cérium.

2) L'influence de la concentration en cérium dans la probabilité de transfert, puisque la constante de diffusion dépend de la concentration en donneur.

L'influence de la température sur la probabilité de transfert et par suite sur la forme de la courbe de déclin va être discutée dans la quatrième partie de ce mémoire.

QUATRIEME PARTIE

MECANISMES INTERVENANT DANS LE TRANSFERT D'ENERGIE $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$

INTRODUCTION

On a établi dans l'introduction de la troisième partie des expressions qui permettent, à partir des mesures de durée de vie et d'intensité de l'émission du donneur, de calculer le rendement quantique de transfert. Ces relations sont :

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_d}{\tau_{do}} \qquad 4.1$$

$$\eta_T = 1 - \frac{\eta_d}{\eta_{do}} \qquad 4.2$$

$$\eta_T = 1 - \frac{I_d}{I_{do}} \qquad 4.3$$

Dans le premier chapitre de cette quatrième partie, on se propose de discuter l'utilisation des relations 4.1 et 4.3 dans la détermination des rendements quantiques η_T, des désaccords importants entre les résultats fournis par les méthodes basées sur l'application de chacune de ces deux formules étant fréquemment rencontrés dans la littérature /51 - 53/. Dans le second chapitre, on étudiera les mécanismes de transfert intervenant entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+}, et l'on déterminera les différents paramètres influant sur la probabilité de transfert.

CHAPITRE 1

DETERMINATION DES RENDEMENTS QUANTIQUES DE TRANSFERT

- 1. INTRODUCTION.

L'étude des spectres d'excitation des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} a montré que ces deux ions présentaient deux domaines d'excitation intéressants : A) celui de longueurs d'onde comprises entre 2000 et 2200 Å et pour lequel les deux ions absorbent simultanément, B) le domaine spectral 2200 - 3000 Å où le terbium absorbe très peu, et où l'excitation a lieu principalement dans le cérium. (figure 56).

- 2. DETERMINATION DU RENDEMENT DE TRANSFERT A LA TEMPERATURE AMBIANTE.

On se propose d'étudier le rendement de transfert entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans ces deux domaines, sur deux échantillons ayant la même teneur en terbium, mais contenant respectivement 5% et 60% de cérium. A cet effet, on a porté dans le tableau 1 les valeurs de $1 - I_d/I_{do}$ pour les deux composés, et pour les excitations 2050, 2150, et 2550 Å ; de même figurent sur ce tableau les valeurs de I_a/I_{ao}, rapport de l'intensité de fluorescence de l'accepteur en présence et en l'absence des ions donneurs.

λ(Å)	Ce 0,05		Ce 0,60	
	$1 - \frac{I_d}{I_{do}}$	$\frac{I_a}{I_{ao}}$	$1 - \frac{I_d}{I_{do}}$	$\frac{I_a}{I_{ao}}$
2050	0,56	1,03	0,77	1,35
2150	0,52	1,07	0,75	1,7
2550	0,42	3,4	0,75	6,6

Tableau I.

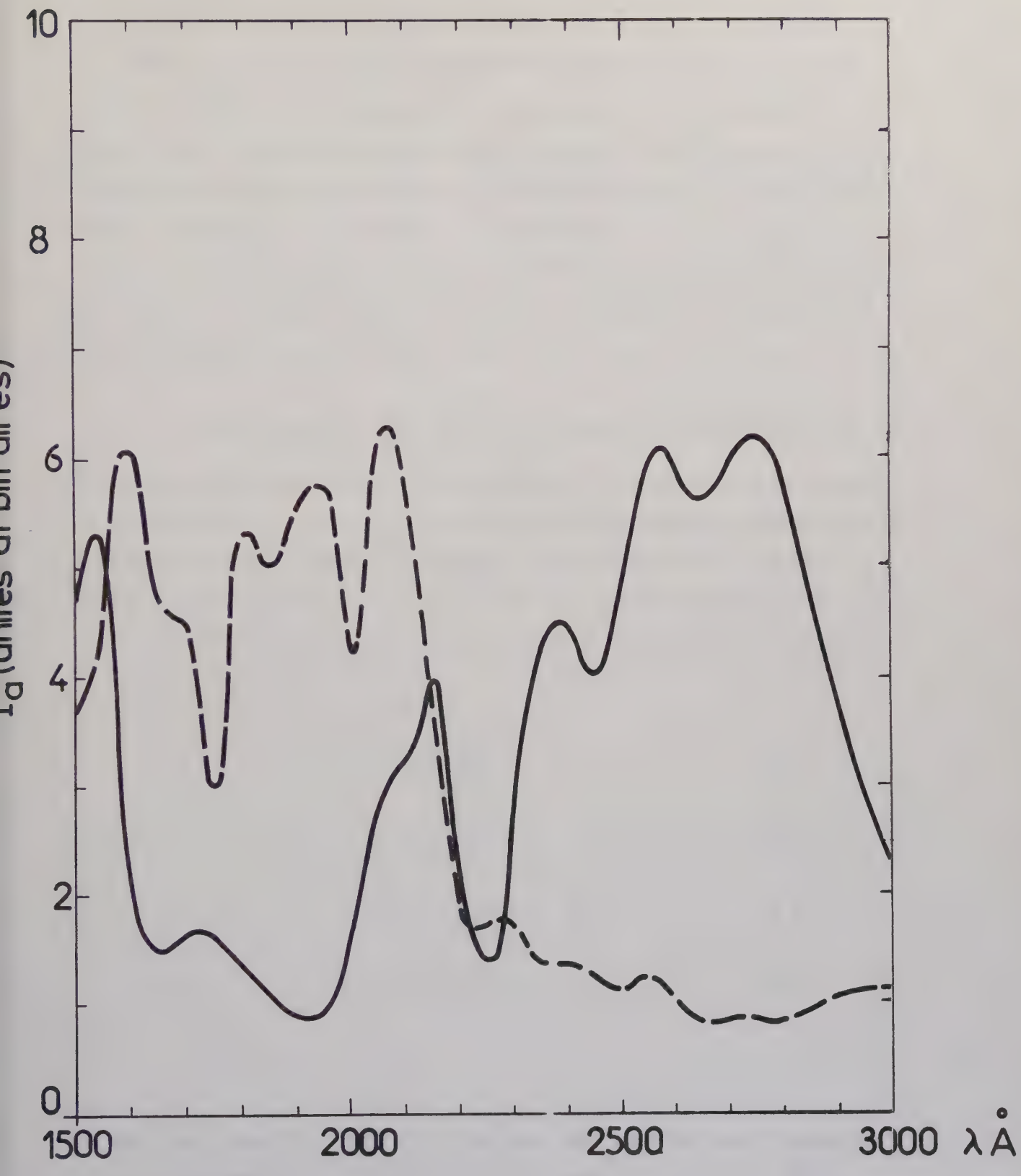


Figure 56 : Comparaison des spectres d'excitation des émissions des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} respectivement dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$ et $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$.

On constate sur le tableau que dans le premier domaine (λ = 2050 et 2150 Å), à des valeurs élevées de $\eta_T = 1 - I_d/I_{do}$ (0,56 ou 0,77) correspondent des valeurs de I_a / I_{ao} voisines de l'unité. Ces deux résultats sont assez contradictoires, puisqu'un rendement de transfert de l'ordre de 0,6 devrait conduire à une augmentation importante de l'émission de luminescence de l'accepteur. Par contre, dans la deuxième région (λ = 2550 Å) où l'absorption du terbium est faible, des valeurs de $1 - I_d/I_{do}$ comparables aux précédentes conduisent à des valeurs élevées du rapport I_a / I_{ao}.

Les rapports $\frac{I_d}{I_{do}}$ et $\frac{I_a}{I_{ao}}$ peuvent être mesurés par les intensités des photocourants correspondants. On désignera donc dans ce qui suit par I_{do} et I_{ao} les intensités des photocourants fournis par les composés contenant seulement l'un des deux ions, et par I_d et I_a les intensités des photocourants dus aux émissions du donneur et de l'accepteur dans les composés mixtes. On peut alors écrire :

$$I_{do} = k_d \, n_{do} \, \eta_{do} \qquad 4.4$$

$$I_{ao} = k_a \, n_{ao} \, \eta_{ao} \qquad 4.5$$

$$I_d = k_d (1 - \eta_T) \, n_d \, \eta_{dc} \qquad 4.6$$

et

$$I_a = k_a (n_a + \eta_T \, n_d) \, \eta_{ao} \qquad 4.7$$

où les coefficients k_d et k_a représentent les fonctions d'appareil pour les émissions du donneur et de l'accepteur, η_{do} et η_{ao} désignent les rendements quantiques des centres émetteurs, n_{do} et n_{ao} les nombres de photons absorbés par seconde par le donneur

et l'accepteur dans les composés contenant seulement un des deux ions, et n_d et n_a les quantités correspondantes dans les composés doublement activés.

Les relations 4.4 et 4.6 conduisent à :

$$\eta_T = 1 - \frac{n_{do}}{n_d} \quad \frac{I_d}{I_{do}} \qquad 4.8$$

Enfin, avec les relations 4.5 et 4.7, on obtient :

$$\eta_T = \left(\frac{I_a}{I_{ao}} - \frac{n_a}{n_{ao}} \right) \quad \frac{n_{ao}}{n_d} \qquad 4.9$$

On voit que dans l'hypothèse où $n_d = n_{do}$ la relation 4.8 est identique à l'expression 4.3 utilisée par différents auteurs /51-53/ pour le calcul du rendement de transfert. Nous allons montrer que si l'accepteur absorbe une partie du rayonnement excitateur incident, c'est-à-dire si $n_{ao} \neq 0$, n_d est différent de n_{do}, de même n_a diffère de n_{ao}.

Dans un composé d'épaisseur x et contenant N centres absorbants, le nombre n de photons absorbés par seconde s'écrit :

$$n = n_\nu \left[1 - \exp(- \sigma N x) \right] \qquad 4.10$$

ou n_ν représente le nombre de photons incidents par seconde, de fréquence ν, et σ est la section efficace d'absorption.

Si l'on considère un composé ne contenant pas d'ions activateurs (Ce^{3+} ou Tb^{3+}), dans le cas présent $LaPO_4$, l'absorption dans le réseau s'écrit :

$$n_R = n_\nu \left[1 - \exp(- \sigma_R N_R x) \right] \qquad 4.11$$

Quand l'ion donneur est introduit seul dans la matrice, l'absorption du donneur a pour valeur :

$$n_d = \frac{n_\nu \sigma_d N_d}{\sigma_d N_d + \sigma_R N_R} \left\{ 1 - \exp \left[-(\sigma_d N_d + \sigma_R N_R)x \right] \right\} \qquad 4.12$$

De même pour l'accepteur, on a :

$$n_a = \frac{n_\nu \sigma_a N_a}{\sigma_a N_a + \sigma_R N_R} \left\{ 1 - \exp \left[-(\sigma_d N_d + \sigma_R N_R)x \right] \right\} \qquad 4.13$$

Lorsque les ions donneurs et accepteurs sont en présence dans le réseau, l'absorption a lieu simultanément dans le réseau, dans les centres donneurs et dans les centres accepteurs.

Le nombre de photons absorbés par seconde par les ions donneurs s'écrit :

$$n_d = \frac{n_\nu \sigma_d N_d}{\sum_i \sigma_i N_i} \left[1 - \exp(- \sum_i \sigma_i N_i x) \right] \qquad 4.14$$

Et de même pour l'accepteur :

$$n_a = \frac{n_\nu \sigma_a N_a}{\sum_i \sigma_i N_i} \left[1 - \exp\left(- \sum \sigma_i N_i x \right) \right] \qquad 4.15$$

Toutes les grandeurs intervenant dans les relations 4.11 à 4.15, ne sont pas directement mesurables. Les mesures des coefficients de reflexion diffuse ρ donnent :

$$1 - \rho_{\lambda R} = \frac{n_R}{n_\nu} \qquad \text{pour le réseau}$$

$$1 - \rho_{\lambda do} = \frac{n_R + n_{do}}{n_\nu} \qquad \text{pour le donneur}$$

$$1 - \rho_{\lambda_{ao}} = \frac{n_R + n_{ao}}{n_\nu} \qquad \text{pour l'accepteur}$$

Il est donc possible de déterminer à l'aide de ces trois relations les valeurs des rapports n_{do}/n_ν , n_{ao}/n_ν , n_d/n_ν , n_a/n_ν , et par suite de calculer le rendement quantique de transfert au moyen des relations 4.8 ou 4.9.

Si l'accepteur absorbe faiblement le rayonnement excitateur incident, les résultats obtenus à partir de la relation 4.9 sont entachés d'une erreur importante. En effet, dans ces conditions I_{ao} , n_{ao} et n_a sont faibles, et leur mesure délicate.

On a consigné sur le tableau 2 les valeurs des rapports n_{do}/n_ν , n_{ao}/n_ν , n_d/n_ν et n_a/n_ν de même que les valeurs du rendement quantique de transfert, calculées d'une part à l'aide de la

λ Å	n_{do}/n_ν	n_{ao}/n_ν	n_d/n_ν	n_a/n_ν	η_T
		La 0,90 Ce 0,055 Tb 0,05 PO_4			
2050	0,25	0,46	0,17	0,40	0,36 (0,41)
2150	0,27	0,42	0,20	0,36	0,35 (0,48)
2550	0,65	0,11	0,60	0,06	0,37 (0,47)
		La 0,35 Ce 0,60 Tb 0,05 PO_4			
2050	0,74	0,46	0,58	0,25	0,71 (0,64)
2150	0,75	0,42	0,59	0,21	0,69 (0,85)
2550	0,80	0,11	0,76	0,05	0,74 (0,80)

Tableau 2.

relation 4.8, d'autre part à l'aide de la relation 4.9 (valeurs entre parenthèses), pour les deux échantillons étudiés.

On constate sur ce tableau, que les rendements quantiques de transfert sont indépendants de la longueur d'onde excitatrice, ce qui est normal puisque l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'émission et d'excitation de l'accepteur. ne dépend pas de la longueur d'onde excitant l'émission du donneur.

Les écarts observés entre les résultats obtenus à partir des relations 4.8 et 4.9 proviennent des incertitudes sur la détermination des grandeurs figurant dans 4.9.

1 - 3. VARIATION, AVEC LA TEMPERATURE, DU RENDEMENT QUANTIQUE DE TRANSFERT.

Les variations thermiques des intensités de luminescence des émissions des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ ont été portées sur la figure 30. Les figures 57 et 58 représentent les variations thermiques des rapports I_d/I_{do} pour les trois longueurs d'onde excitatrices 2050, 2150 et 2550 Å, et pour chacun des composés $La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$ et $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$. L'effet de la température est plus prononcé pour les trois excitations, avec l'échantillon ayant une forte teneur en cérium.

A l'aide de la relation 4.8 et des résultats expérimentaux obtenus sous excitation 2550 Å, on a tracé les courbes de la figure 59, représentant la variation thermique du rendement quantique de transfert (courbes passant par les cercles et les carrés vides). Les valeurs de η_T obtenues sous excitation 2050 et 2150 Å sont, aux erreurs de mesure près, en bonne concordance avec celles calculées sous excitation 2550 Å.

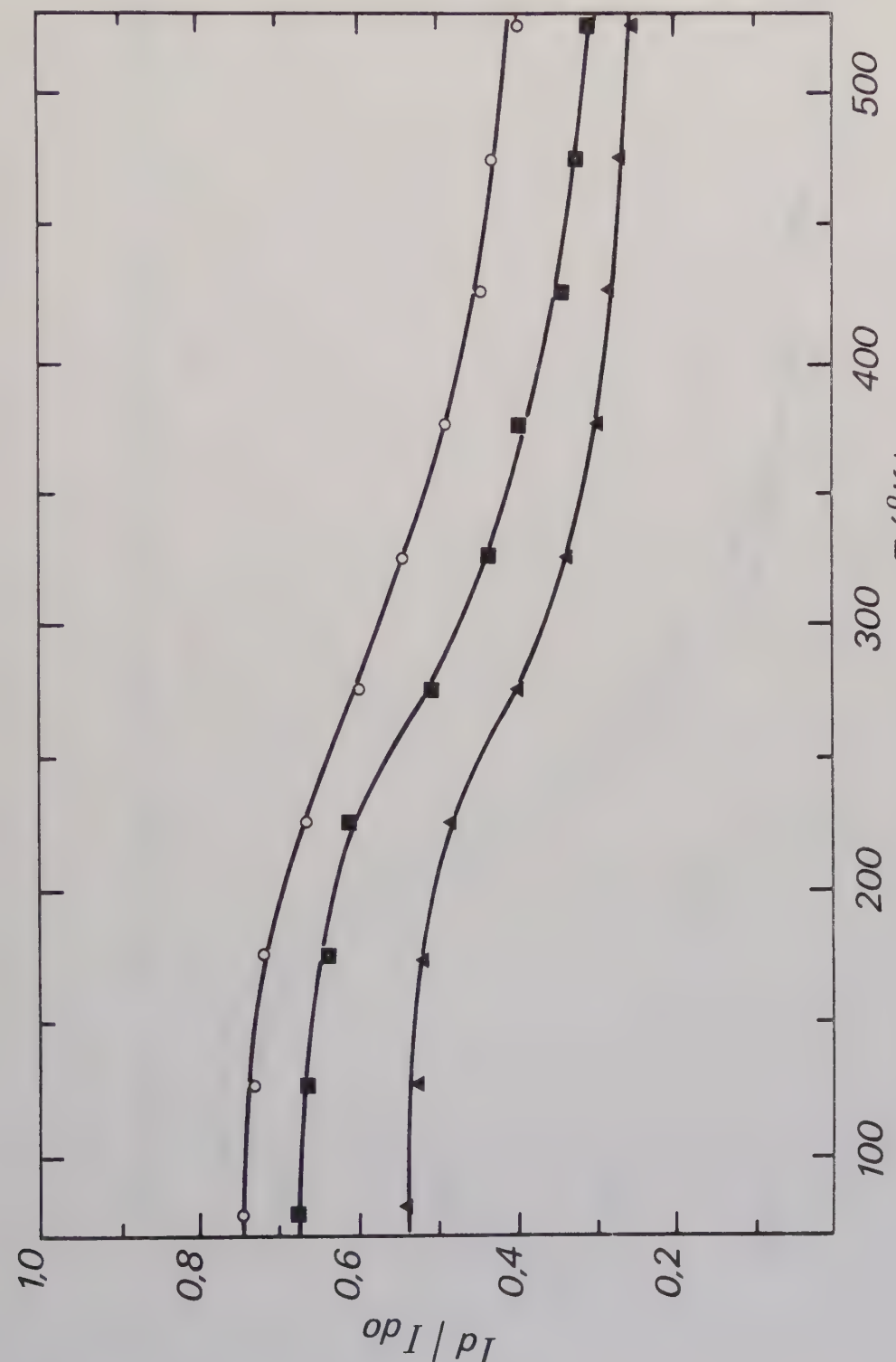


Figure 57 : Variations, avec la température, du rapport I_d/I_{do} sous excitation 2050 (triangles), 2150 (carrés) et 2550 Å (cercles) dans $La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$.

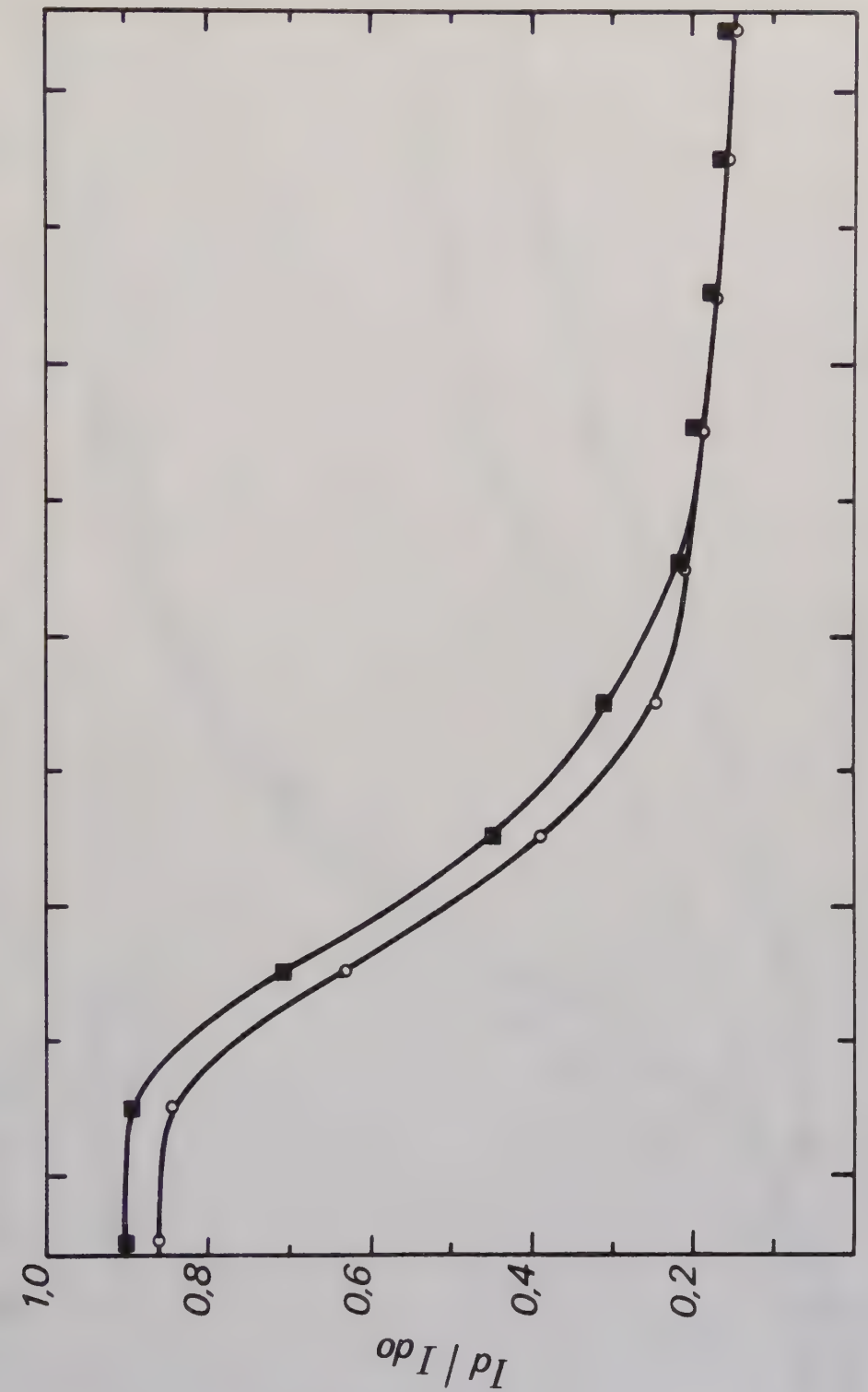


Figure 58 : Variations, avec la température, du rapport I_d / I_{do} sous excitation 2050 (carrés), 2150 et 2550 Å (cercles) dans $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$

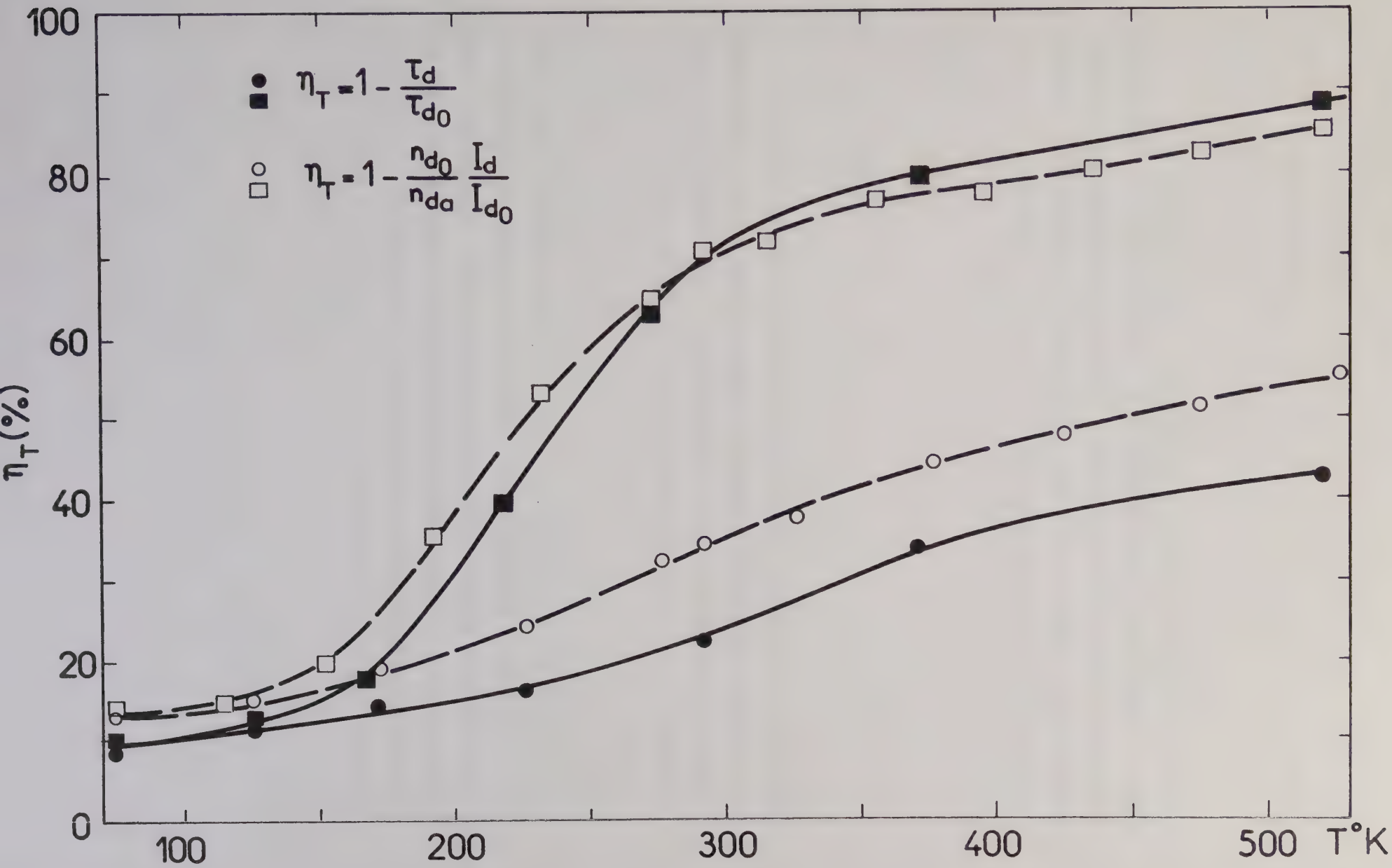


Figure 59 : Comparaison des valeur de η_T obtenues à l'aide des relations 4.8 (cercles et carrés vides) et 4.1 (cercles et carrés pleins).

Les valeurs de η_T obtenues à l'aide des mesures de τ_d et τ_{do} et de la relation 4.1 : $\eta_T = 1 - \tau_d / \tau_{do}$, sont aussi portées sur la figure 57 (cercles et carrés pleins).

L'accord entre les valeurs du rendement de transfert calculées à l'aide des relations 4.1 et 4.8 est bon pour l'échantillon contenant une forte concentration en cérium (60%). Pour le phosphate faiblement activé en cérium (5%), il persiste une différence entre les deux méthodes de calcul ; il semble que celle-ci puisse être attribuée à une différence de concentration en cérium entre les composés contenant ou ne contenant pas d'accepteur.

1 - 4. CONCLUSION.

Des résultats exposés précédemment, il ressort que lorsque le transfert d'énergie a lieu dans un domaine d'excitation commun au donneur et à l'accepteur, la détermination du rendement de transfert à partir des intensités de fluorescence doit se faire non à l'aide de la relation 4.3, mais en appliquant la relation 4.8, qui tient compte de la fraction du flux incident directement absorbée par les autre accepteurs. Dans ces conditions, le calcul du rendement de transfert nécessite un nombre important de mesures ce qui conduit à des résultats assez imprécis. Aussi a-t-on intérêt à utiliser dans ces conditions les mesures de durée de vie de l'émission du donneur pour obtenir η_T. Par contre, si l'excitation a lieu dans un domaine spectral où l'accepteur n'est pas directement excité, les résultats déduits des relations 4.1 et 4.3 sont concordants.

CHAPITRE 2.

ETUDE DES MECANISMES INTERVENANT DANS LE TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE LES IONS Ce^{3+} et Tb^{3+}

2 - 1. INTRODUCTION

On a développé dans la troisième partie de ce mémoire les différents mécanismes donnant lieu à un transfert d'énergie entre deux ions de nature différente. En comparant aux mécanismes présentés dans la troisième partie, les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la concentration des ions donneurs, ainsi que ceux concernant l'effet de la température sur les courbes de déclin et sur le rendement de transfert, on peut avancer l'hypothèse d'un transfert d'énergie mettant en jeu deux mécanismes distincts. Le premier correspond à une interaction directe entre un ion donneur et un ou plusieurs ions accepteurs, et le second, à une diffusion de l'énergie d'excitation entre les ions donneurs, suivie de l'excitation d'un centre accepteur. Dans ce chapitre, on déterminera les différentes grandeurs intervenant dans les cinétiques des transferts donneur - accepteur et donneur - donneur.

Les calculs théoriques développés dans la troisième partie ont été effectués dans l'hypothèse d'interactions dipolaires électriques, c'est-à-dire de transitions à fortes probabilités. Dans le cas du cérium les probabilités d'émission étant élevées ($\tau_{do} = 18,6$ ns), il est raisonnable d'admettre que les transitions intervenant dans l'émission sont de cette nature. Pour le terbium, la durée de vie du niveau

$^5D_4$ (3,2 ms) rend plus délicate la détermination du caractère des transitions entre les niveaux supérieurs et les niveaux ^7F_J. W.T. CARNALL P.R. FIELDS et K. RAJNAK [54] ont calculé, à partir des relations de JUDD [55] et OFELT [56] les forces d'oscillateur de cet ion en solution acide ($HClO_4$), dans l'hypothèse de transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques. Leurs résultats, comparés aux valeurs expérimentales indiquent que les transitions issues des niveaux $^5D_3$ et $^5D_4$ sont certainement dipolaires électriques.

S. KUBONIWA et T. HOSHINA [57] ont montré que dans de nombreuses matrices les transitions $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ du terbium étaient de caractères dipolaires électriques forcées. Enfin, R. REISFELD [52] a étudié les forces d'oscillateur de l'ion Tb^{3+} dans les verres de borate dans l'hypothèse de transitions dipolaires, les résultats obtenus concordent avec ceux de CARNALL. On considèrera donc par la suite que les transferts d'énergie donneur - accepteur ou donneur - donneur se font par interaction dipolaire électrique.

2 - 2. PARAMETRES INTERVENANT DANS LE TRANSFERT DIRECT $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$.

2 - 2 - 1. Distance critique de transfert R_o.

La relation de DEXTER 3.36 donnant la distance critique de transfert dipole - dipole peut s'écrire :

$$R_o = 0,63 \cdot 10^{28} Q_a \eta_{do} \int \frac{f_d(E)\, F_a(E)\, dE}{E^4} \qquad 4.16$$

en prenant $n^4 = 6$ et $\left(\frac{\mathcal{E}_o}{\mathcal{E}^{\mathcal{R}}\mathcal{E}}\right)^4 = 1.$

La détermination de la distance critique de transfert nécessite donc la connaissance de l'intégrale de recouvrement, de la section efficace intégrée d'absorption Q_a , et du rendement quantique η_{do} . Pour calculer l'intégrale de recouvrement, il faut déterminer le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Les mesures d'absorption étant délicates, on a préféré utiliser le spectre d'excitation et calculer l'aire de recouvrement de ce spectre avec le spectre d'émission.

Sur la figure 60 ont été portés les enregistrements, obtenus à 300 K, du spectre d'émission de l'ion Ce^{3+} (trait plein) dans le composé $La_{0,40}\,Ce_{0,60}\,PO_4$ et du spectre d'excitation de l'ion terbium (traits discontinus) dans le composé $La_{0,95}\,Tb_{0,05}\,PO_4$, après normalisation des aires correspondantes $\int f_d(E)\,dE = 1$ et $\int F_a(E)\,dE = 1$.

Le calcul de l'intégrale $I = \int f_d(E)\,F_a(E)\,E^{-4}\,dE$ a été effectué à l'aide de la méthode de SIMPSON. Un travail identique a été réalisé à la température de l'azote liquide (figure 61) et à 373 K (figure 62). Les valeurs des intégrales I à ces trois températures sont consignées dans le tableau 1.

T(K)	I(eV^{-5})
77	$2,61 \cdot 10^{-3}$
293	$2,51 \cdot 10^{-3}$
373	$2,58 \cdot 10^{-3}$

Tableau 1 : Valeurs, en fonction de la température, de l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'émission de Ce^{3+} dans $La_{0,40}Ce_{0,60}\,PO_4$ et le spectre d'excitation de Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}\,PO_4$.

L'examen du tableau montre qu'aux erreurs de mesure près, l'intégrale de recouvrement des spectres ne dépend pas de la température, ce qui était prévisible compte-tenu des résultats de la deuxième partie. Pour atteindre, à l'aide de la relation 4.16, la valeur de la distance critique, il faut connaître la section efficace intégrée d'absorption qui pour une transition dipolaire électrique s'exprime en $cm^2 . eV$ à l'aide de la relation /43/

$$Q = 4,15 . 10^{-16} f \qquad 4.17$$

où f désigne la force d'oscillateur de la transition. Notre travail ayant été réalisé sur des poudres polycristallines, il n'a pas été possible de déterminer expérimentalement les forces d'oscillateur. Aussi a-t-on utilisé les résultats obtenus par R. REISFELD /52/ sur des verres de borate activés au Tb^{3+}. Les valeurs des forces d'oscillateur correspondant aux principales transitions sont consignées dans le tableau 2. Les attributions des transitions figurant sur ce tableau, ainsi que les nombres d'ondes de la première colonne proviennent du travail de CARNALL /54/ sur le terbium en solution acide. Les valeurs indiquées dans la deuxième colonne de ce tableau correspondent aux maximums des courbes des figures 60 à 62. Enfin, on a porté dans la dernière colonne du tableau 2 les valeurs de la section efficace intégrée d'absorption Q_a de l'accepteur, calculées à l'aide de la relation 4.17.

On retiendra par la suite la valeur moyenne de Q_a :

$$Q_a = 30 . 10^{-23} cm^2 . eV$$

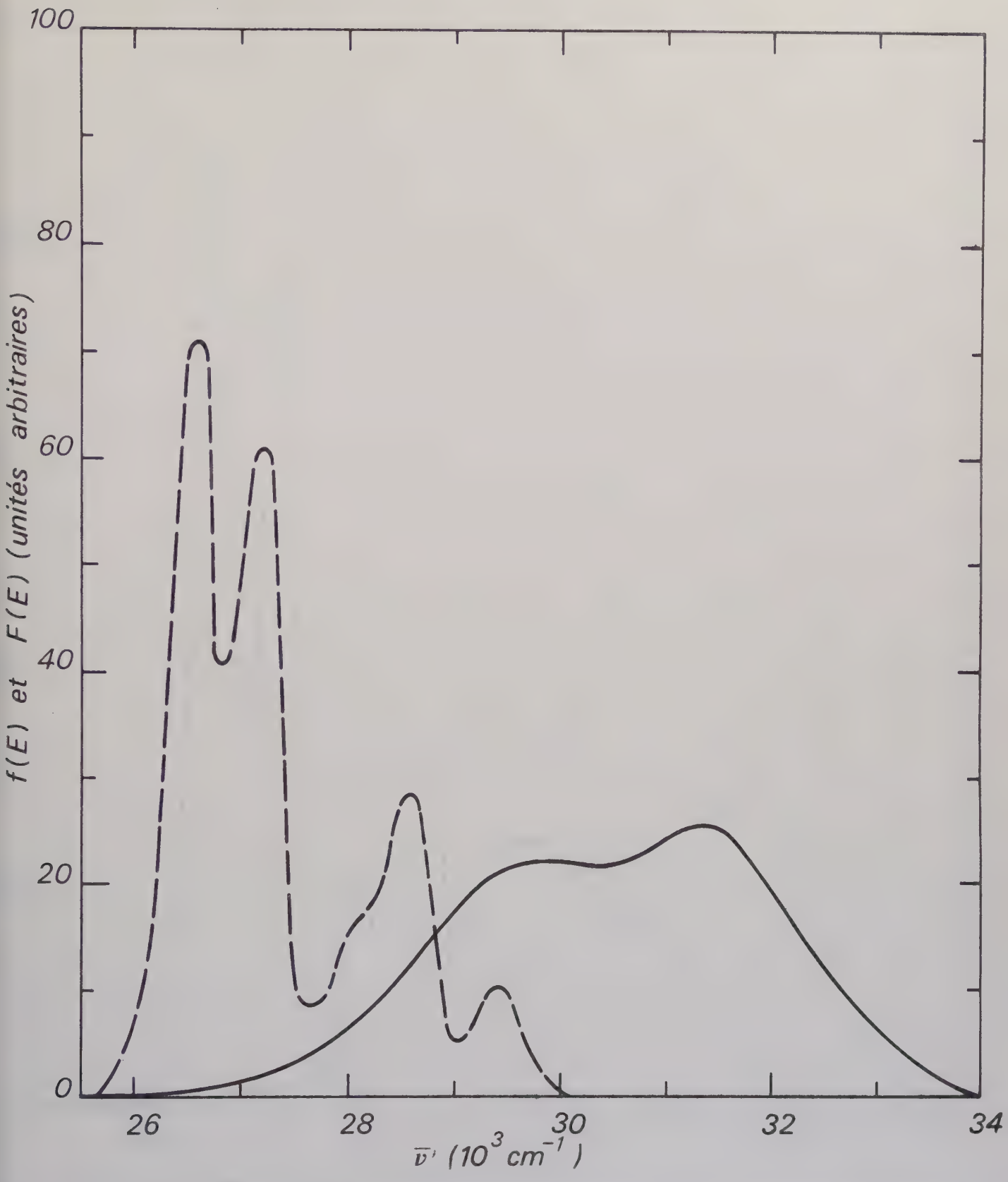


Figure 60 : Recouvrement, à la température ambiante, entre le spectre d'émission f(E) de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$ (trait plein) et le spectre d'excitation F(E) de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ (trait discontinu)

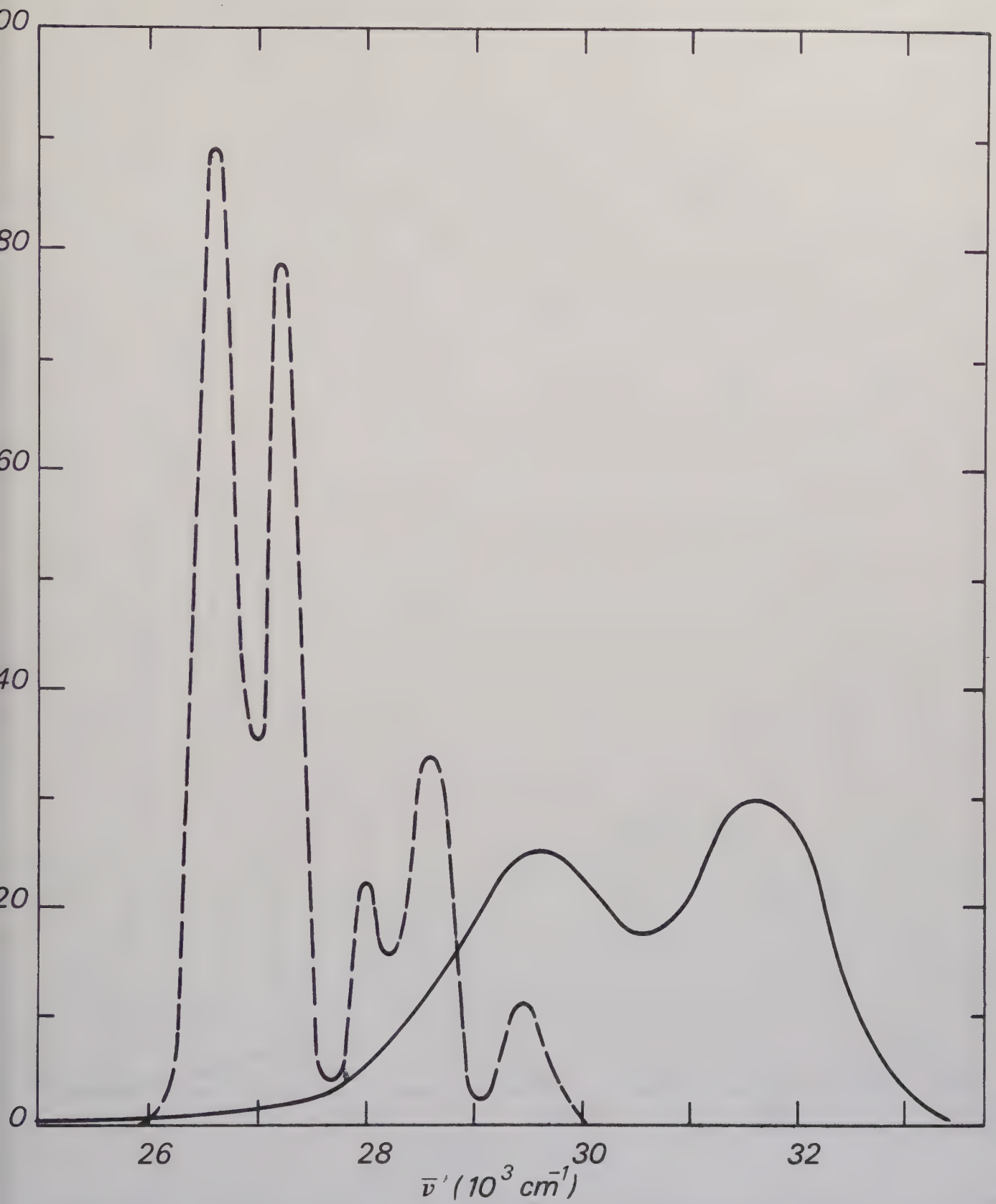


Figure 61 : Recouvrement, à la température de l'azote liquide, entre le spectre d'émission f(E) de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$ (trait plein) et le spectre d'excitation F(E) de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ (trait discontinu).

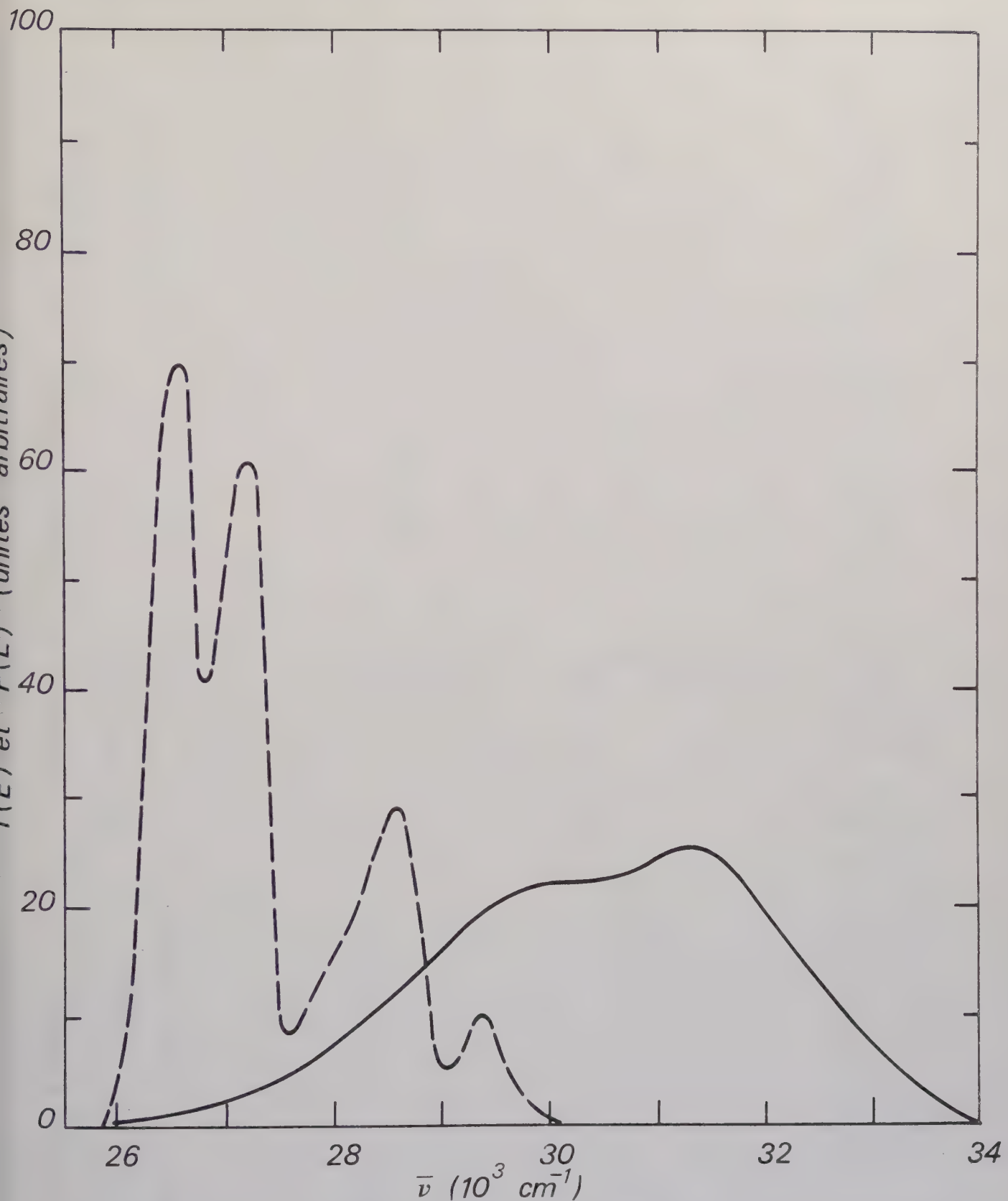


Figure 62 : Recouvrement, à la température 373 K, entre le spectre d'émission f(E) de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$ (trait plein) et le spectre d'excitation F(E) de l'ion Tb^{3+} dans $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ (trait discontinu).

Nombres d'ondes (cm^{-1}) (i)	Nombres d'ondes (cm^{-1}) (i,i)	Transitions	Force d'oscillateur	Q_a (cm^2 . eV)
25900 - 27600	26000 - 27500	$^7F_6 \longrightarrow {}^5D_3$, $^5G_6$, $^5L_{10}$	$7,2 . 10^{-7}$	$30 . 10^{-23}$
27600 - 28500	27500 - 29000	$^7F_6 \longrightarrow {}^5L_{10}$, $^5G_5$, $^5D_2$, $^5G_4$, $^5L_9$	$7,6 . 10^{-7}$	$32 . 10^{-23}$
28950 - 30200	29000 - 30000	$^7F_6 \longrightarrow {}^5G_3$, $^5L_8$, $^5L_7$, $^5L_6$, $^5G_3$	$5,8 . 10^{-7}$	$24 . 10^{-23}$

Tableau 2 : Force d'oscillateur de l'ion Tb^{3+} dans les verres de borate /52/ et section efficace intégrée d'absorption. Les nombres d'ondes de la colonne (i) proviennent du travail de CARNALL /54/, ceux de la colonne (i,i) de notre travail.

ce qui conduit à la distance critique de transfert :

$$R_o = 4,1 \text{ Å}$$

La distance critique de séparation entre atomes donneur et accepteur est très faible, ce qui signifie que seuls les accepteurs très proches de l'ion donneur excité peuvent participer au transfert d'énergie. On a indiqué dans le chapitre relatif aux techniques expérimentales, que lorsqu'un ion lanthanide est pris comme référence les plus proches voisins sont au nombre de quatre, et que leur distance avec le référentiel est de l'ordre de 4 Å. La plus petite distance entre un ion cérium et un ion terbium dans $LaPO_4$ est donc égale à la distance critique. Compte-tenu de la faible teneur en accepteur, la probabilité de trouver un ion accepteur non excité à une distance de l'ordre de 4 Å est peu élevée, on doit donc s'attendre à une probabilité de transfert d'énergie $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$ relativement faible. Ce résultat, en contradiction avec les fortes valeurs du rendement de transfert, consignées dans le tableau 1 du chapitre précédent, confirme l'hypothèse d'une diffusion rapide de l'énergie d'excitation entre ions donneurs jusqu'à un ion se trouvant au voisinage immédiat d'un ion accepteur non excité.

2 - 2 - 2. Calcul des constantes de déclin dans l'hypothèse d'une interaction dipolaire directe $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$.

La relation 3.55 :

$$\Phi = \Phi_o \exp\left(-\frac{t}{\tau_{do}}\right) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi N_a R_o^3 \Gamma(1/2) (t/\tau_{do})^{1/2} \right]$$

4.18

permet, compte-tenu de la valeur de R_o (4,1 Å), de tracer la courbe de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $La_{0,35}Ce_{0,60}$

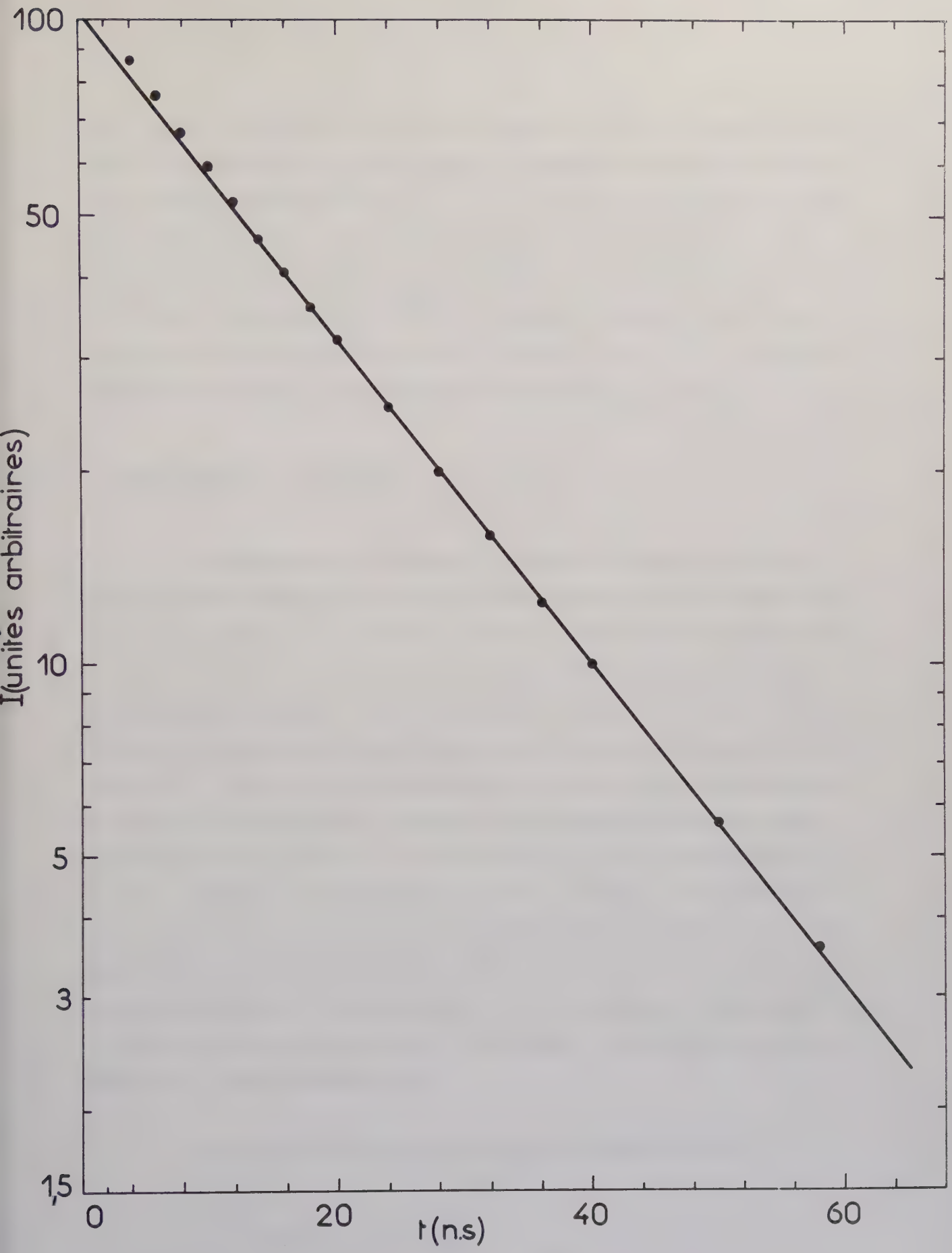


Figure 63 : Fonction de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} tracée à partir de la relation $\Phi = \Phi(o) \exp(-\frac{t}{\tau_{do}}) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi N_a R_o^3 \Gamma(1/2) (t/\tau_{do})^{1/2}\right]$ en prenant $R_o = 4,1$ Å et pour les composés contenant 5% de terbium.

$Tb_{0,05}PO_4$, ce qui a été fait sur la figure 63. On remarque sur cette figure que la courbe de déclin obtenue en coordonnées semilogarithmiques est une droite dès l'instant $t = 6$ ns, après l'arrêt de l'excitation, la constante de temps déduite de ce graphique est alors $\tau_d = 17$ ns. On constate donc une différence importante entre la valeur ainsi calculée et la valeur expérimentale ($\tau_d = 5,8$ ns). Ce résultat montre que l'interaction dipolaire directe entre ions Ce^{3+} et Tb^{3+} n'est pas le mécanisme principal, et qu'il faut en considérer un autre.

2 - 3. TRANSFERT D'ENERGIE Ce^{3+} - Ce^{3+}.

Si comme on l'a supposé, l'énergie se propage entre ions donneurs avant d'atteindre un ion accepteur non excité, la distance critique de transfert $Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{3+}$ doit être supérieure à celle du transfert $Ce \longrightarrow Tb$. On a calculé cette distance à l'aide des relations utilisées dans le paragraphe précédent. On a donc été amené à évaluer l'aire de recouvrement entre les spectres d'émission et d'excitation de l'ion Ce^{3+}. Le recouvrement étant faible et donc délicat à déterminer, on a utilisé pour calculer l'intégrale, les décompositions en courbes gaussiennes des chapitres 1 et 2 de la deuxième partie (figures 17 et 46). Le spectre d'excitation de l'ion Ce^{3+} (figure 46) présentant cinq bandes, on a retenu pour la normalisation de ce spectre la courbe gaussienne dont le maximum est situé à 36500 cm^{-1} et qui chevauche le spectre d'émission. Sur la figure 64 on a tracé après normalisation, le spectre d'émission (trait plein) et la bande d'excitation de maximum 36500 cm^{-1} (traits discontinus).

La valeur de l'intégrale de recouvrement est alors :

$$\int \frac{f_{em}(E) \cdot f_{ex}(E)\, dE}{E^4} = 1,85 \cdot 10^{-4}\ eV^{-5}$$

Pour déterminer la distance critique R'_o au moyen de la relation 4.16 on a utilisé la valeur de la force d'oscillateur de l'émission du cérium, publiée par différents auteurs /58 - 59/ soit f = 0,01. La section efficace intégrée d'absorption pour le cérium est alors :

$$Q_d = 4,15 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 . \text{eV}$$

on obtient finalement pour la distance critique de transfert entre deux ions Ce^{3+} :

$$R'_o = 13 \text{ Å}$$

Ainsi cette distance est trois fois plus grande que celle calculée lors du transfert direct $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$. On conçoit donc aisément que dans les composés mixtes à forte teneur en cérium, et à faible teneur en terbium, la propagation de l'énergie entre ions Ce^{3+} puisse jouer un rôle important.

2 - 4. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DIFFUSION DE L'ENERGIE.

L'influence de la température sur la constante de diffusion D a été discutée par WEBER /60/. Le calcul que l'on présente ici est effectué en considérant la décomposition par effet du champ cristallin, du niveau fondamental $^2F_{5/2}$ de l'ion Ce^{3+}.

Dans les expressions 3.75 et 3.76

$$\tau_d^{-1} = \tau_{do}^{-1} + \tau_D^{-1}, \qquad 4.19$$

$$\tau_D^{-1} = 11,4 \, Na \, \alpha^{1/4} D^{3/4}, \qquad 4.20$$

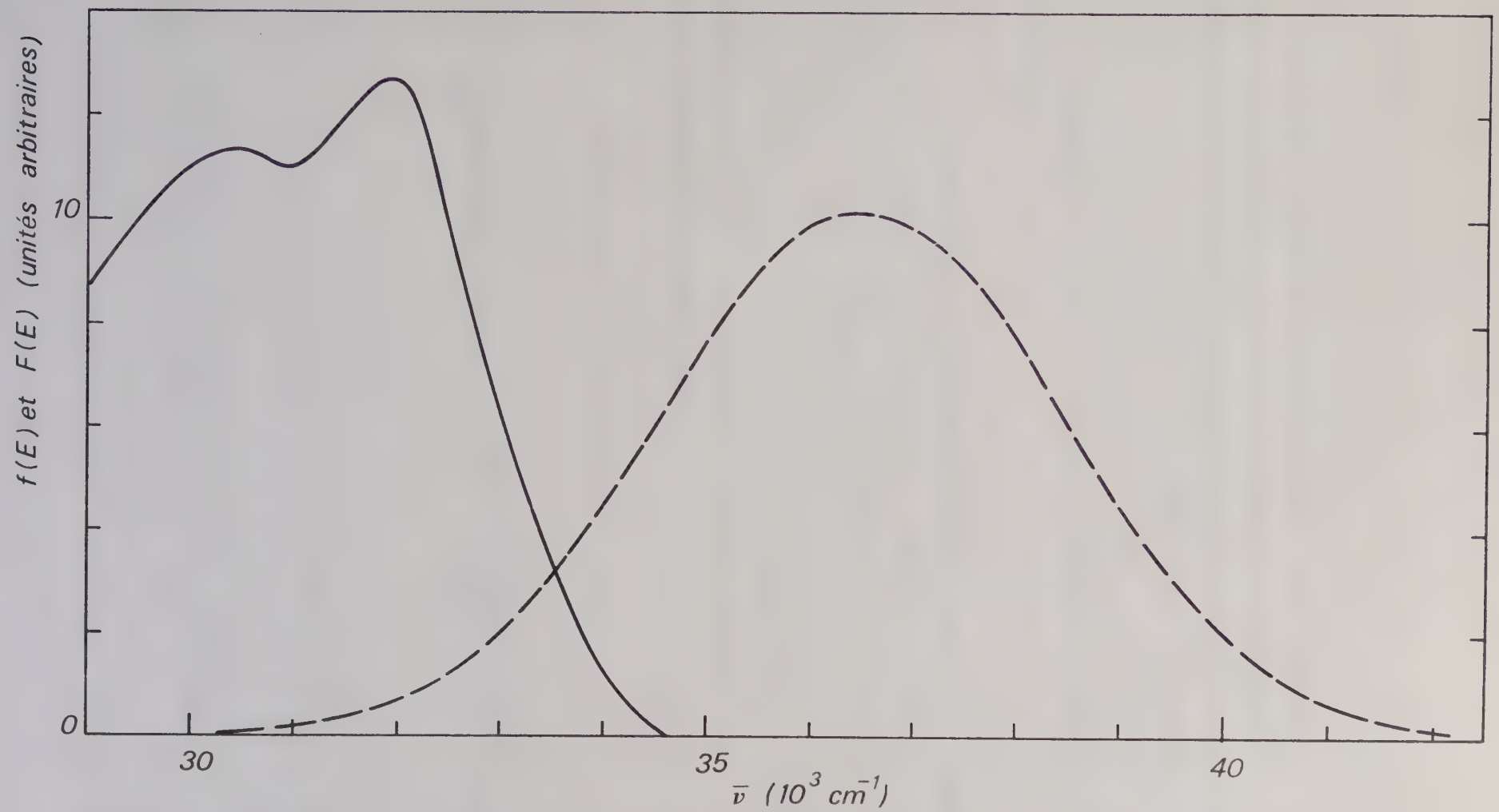


Figure 64 : Recouvrement, à la température ambiante, entre le spectre d'émission f(E) (trait plein) et la courbe gaussienne de maximum 36500 cm^{-1} du spectre d'excitation F(E) (trait discontinu) de l'ion Ce^{3+} dans $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$

la constante de temps τ_d de l'émission du donneur est reliée à l'intégrale de recouvrement par l'intermédiaire de la racine quatrième de la variable α, elle-même proportionnelle à cette intégrale. Il n'est donc pas possible d'attribuer les variations thermiques de τ_d à la variation de α puisque l'intégrale de recouvrement est, aux erreurs de mesure près, indépendante de la température. On est donc conduit à admettre que la variation thermique de τ_D, et par suite celle de τ_d, ne peut être due qu'à l'effet de la température sur la constante de diffusion.

Le processus de diffusion entre deux ions Ce^{3+} implique la désexcitation d'un ion Ce^{3+} d'un niveau initial $|i\rangle$ $(^2D_{3/2})$ vers un niveau final $|f\rangle$ $(^2F_{5/2})$ accompagnée simultanément de l'excitation d'un ion Ce^{3+} voisin d'un niveau initial $|i'\rangle$ $(^2F_{5/2})$ vers un niveau final $|f'\rangle$ $(^2D_{3/2})$. Soit P_d la probabilité de transfert entre deux ions Ce^{3+}. Cette probabilité peut se déduire des calculs de la troisième partie comme suit :

La relation 3.33 s'écrit pour le donneur :

$$\sum_i \sum_f p'(w')dw' \left|\langle r_{if}(w', w'-E)\rangle\right|^2 = \frac{3\hbar c\, g_d}{4\pi n E\, e^2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon}\right)^2 Q_d\, F(E) \qquad 4.21$$

Cette dernière relation et 3.33 portées dans 3.19 donnent :

$$P_{da} = \frac{3\hbar c^2 Q_a Q_d}{4\pi^3 n^2 R^6}\left(\frac{g_d}{g'_d}\right)\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon^{1/2}\varepsilon}\right)^4 \int \frac{f_d(E)\, F_a(E)}{E^2}\, dE \qquad 4.22$$

Dans le cas où les ions donneurs et accepteurs sont de même nature, la relation 4.22 devient :

$$P_{da} = \frac{3\hbar c^2 Q_d^2}{4\pi^3 n^2 R^6} \left(\frac{g_d}{g'_d}\right)\left(\frac{\mathcal{E}_o}{\varepsilon^{1/2}\mathcal{E}}\right)^4 \int \frac{f_d(E)\ F_d(E)}{E^2}\, dE \qquad 4.23$$

A basse température, seul le sous niveau le plus bas provenant du splitting de $^2F_{5/2}$ et que l'on appelle $|\ ^2F_{5/2},\ 0\rangle$ est peuplé, et les transitions $|\ ^2D_{3/2}\rangle \longrightarrow |\ ^2F_{5/2,0}\rangle$ sont les seules à donner lieu à diffusion. Quand la température augmente les sous niveaux supérieurs se peuplent, et des paires supplémentaires de transitions peuvent participer à la propagation de l'énergie d'excitation. La constante de diffusion D peut alors s'écrire sous la forme :

$$D_a \propto \sum_j n_j\ P_{da}\ [\ i\ ,\ f(j)] \qquad 4.24$$

où n_j représente le nombre d'ions se trouvant à l'état d'énergie E_j correspondant au sous niveau $|\ j\ \rangle$ de $^2F_{5/2}$. Si l'on considère une fonction de distribution de BOLTZMANN, on peut écrire pour n_j :

$$n_j = N\ g_j\ \exp(-E_j/kT) \,/\, \sum_j g_j\ \exp(-E_j/kT) \qquad 4.25$$

où N représente le nombre total d'ions donneurs.

En combinant les relations 4.23 , 4.24 et 4.25 on obtient finalement pour la constante de diffusion

$$D \propto N_d \sum_j \frac{g_j \exp(-E_j/kT)}{\sum_j g_j \exp(-E_j/kT)} \left(\frac{g_j}{g_i}\right) Q_d^2 \int \frac{f_d(E) F_d(E)\, dE}{E^2} \qquad 4.26$$

Dans les composés $La_{1-x-y} Ce_x Tb_y PO_4$ le site de symétrie du cation est C_1 ; aussi, sous l'action du champ cristallin, les niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2F_{5/2}$ se décomposent respectivement en deux et trois sous niveaux. La symétrie C_1 étant basse, le splitting du niveau $^2D_{3/2}$ est élevé, aussi suppose-t-on que l'émission de l'ion donneur provient du niveau $|i\rangle$ le plus bas de $^2D_{3/2}$. Si l'on désigne par $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$ les trois sous niveaux de $^2F_{5/2}$ avec les énergies correspondantes $E_o = 0$, E_1 et E_2 , les relations 4.19 et 4.26 conduisent à l'expression :

$$\tau_d^{-1} = \tau_{do}^{-1} + \left\{ \frac{k_o + k_1 \exp(-E_1/kT) + k_2 \exp(-E_2/kT)}{1 + \exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)} \right\}^{3/4} \qquad 4.27$$

avec :

$$k_f \propto Q_d^2 N_d N_a^{4/3} \int \frac{f_d(E)\ F_d(E)\, dE}{E^2} \qquad 4.28$$

où N_d et N_a sont respectivement les concentrations en donneur et en accepteur et f prend les valeurs 0, 1 et 2.

Dans les relations 4.19 et 4.27 la probabilité de transfert direct $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$ n'apparaît pas. Il faut, pour en tenir compte introduire dans ces relations, un terme correctif τ'^{-1}. Aussi écrira-t-on la relation 4.19 sous la forme :

$$\tau_d^{-1} = \tau_{do}^{-1} + \tau'^{-1} + \tau_D^{-1} \qquad 4.29$$

$$\tau_d^{-1} - \tau_{do}^{-1} = \tau'^{-1} + \left[\frac{k_o + k_1 \exp(-E_1/kT) + k_2 \exp(-E_2/kT)}{1 + \exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)} \right]^{3/4}$$

4.30

On a porté sur la figure 65 la variation de $\mathrm{Ln}(\tau_d^{-1} - \tau_{do}^{-1})$ en fonction de Ln T à l'aide des résultats expérimentaux de la deuxième partie, pour les échantillons contenant les teneurs en cérium : 5% (cercles pleins), 20% (carrés vides) et 60% (cercles vides), avec une concentration commune en terbium de 5%.

Si l'on suppose que les écarts entre les niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont approximativement égaux, on obtient, à l'aide d'une méthode des moindres carrés appliquée aux valeurs expérimentales de $\tau_d^{-1} - \tau_{do}^{-1}$, pour l'échantillon $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ la courbe 1 de la figure 65 avec les paramètres :

$$k_o = 0 \ , \ k_1 = 4,3 \ . \ 10^{10} \qquad E_1 = 903 \ \mathrm{cm}^{-1} \ \text{et} \ \tau'^{-1} = 5,5 \ . \ 10^6 \ \mathrm{s}^{-1}$$

4.31

La contribution des termes k_2 et E_2 dans l'expression 4.30 est faible puisque par hypothèse $E_2 \sim 2 E_1 \gg kT$. La valeur $k_o = 0$ provient du fait que les points expérimentaux pour les trois concentrations de la figure 65 sont sensiblement confondus à basse température. Une valeur de $k_o = 10$ n'affecte pas de façon appréciable la courbe 1 . En utilisant les paramètres calculés sur l'échantillon contenant 60 % de cérium mais en tenant compte du changement de concentration en donneur conformément à la formule 4.28, on peut tracer les courbes 2 et 3 de la figure 65 qui correspondent respectivement aux concentrations 20 et 5 % de cérium. On constate une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et la courbe 2 ,

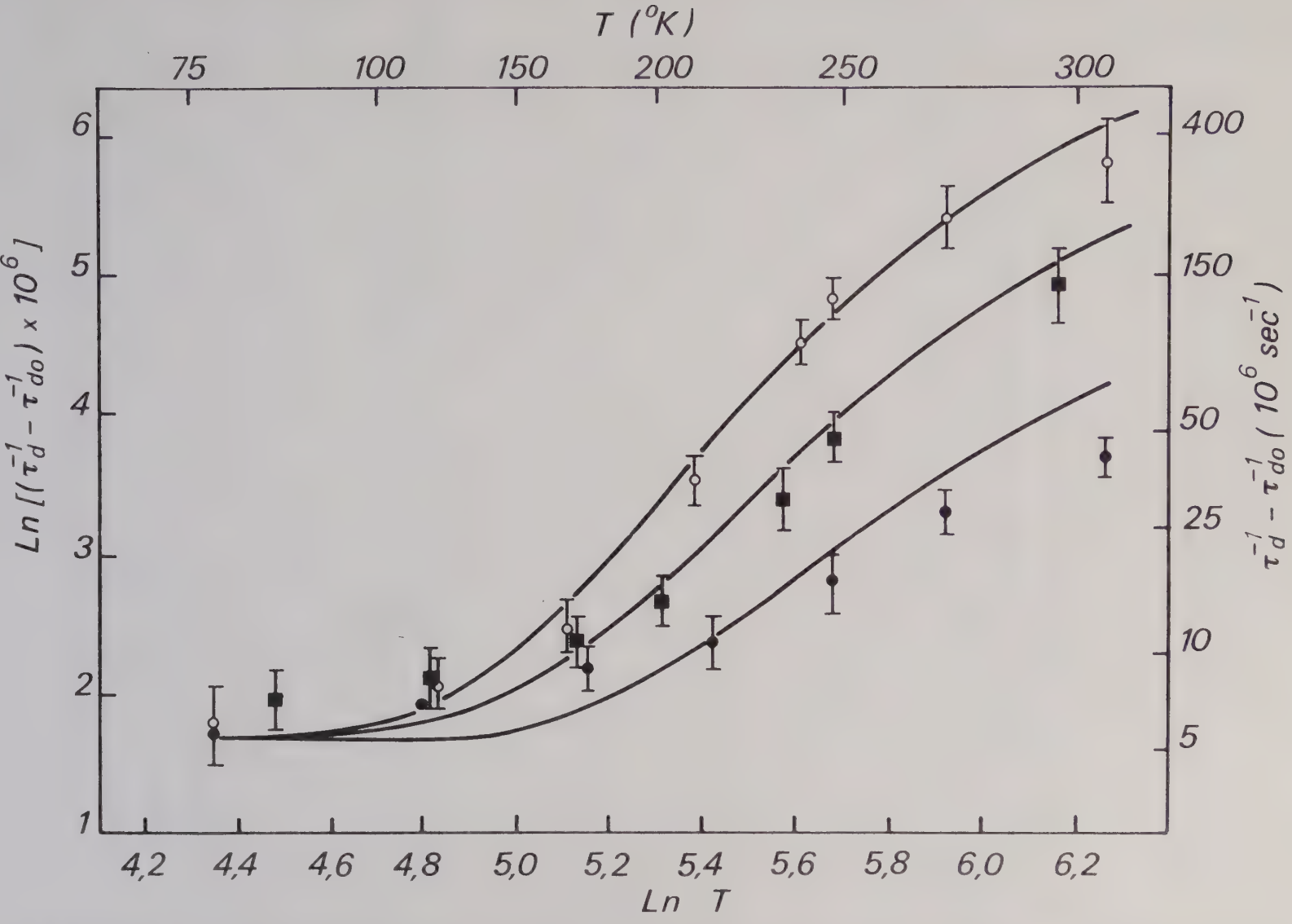


Figure 65 : Variations, avec la température, de $\tau_d^{-1} - \tau_{do}^{-1}$ dans $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ (cercles vides), $La_{0,75}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$ (carrés pleins), et $La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$ (cercles pleins).

l'accord est moins bon pour l'échantillon contenant 5 % de cérium, ce qui n'est pas surprenant puisque les calculs conduisant aux relations 3.72 et 3.74 ont été effectués en supposant que les concentrations en donneur étaient élevées.

On a consigné dans le tableau 3 les constantes de temps τ_d mesurées et calculées à l'aide de la relation 4.29 , pour l'émission de l'ion Ce^{3+} dans le composé $Ce_{0,95}\,Tb_{0,05}\,PO_4$ à trois températures. On constate un très bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales.

T(K)	τ_d (ns)	
	mesurée	calculée
193	10,5 ± 0,5	12
293	4,0 ± 0,5	4,4
443	2,5 ± 0,5	2,5

Tableau 3 : Constantes de temps mesurées et calculées, de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans $Ce_{0,95}\,Tb_{0,05}\,PO_4$.

Compte-tenu des relations 4.30 , 4.29 et de la valeur de τ' il est possible de déterminer la variation avec la température, de la constante de diffusion D. On a fait apparaître dans le tableau 4, les résultats obtenus pour le temps de relaxation τ_D , la constante de diffusion D et la longueur moyenne de diffusion ρ (relation 3.69).

T(K)	τ_D(ns)	τ_d(ns)	D(cm^2/s)	ρ (Å)
77	5000	16,8	$2,76.10^{-10}$	12
166	153	15,1	$2,9 .10^{-8}$	3,8
300	9	5,8	$1,26.10^{-6}$	1,5

Tableau 4 : Variation, avec la température, du temps de relaxation τ_D de la durée de vie de l'émission du cérium τ_d, de la constante de diffusion D et de la longueur moyenne de diffusion ρ pour l'échantillon $La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$

On a de même consigné pour mémoire la valeur de la durée de vie de l'émission du cérium. On remarque sur ce tableau que la constante de temps τ_D de la diffusion diminue rapidement lorsque la température croît de 77 à 300 K. A la température de l'azote liquide τ_D = 5000ns, alors que la durée de vie de l'émission du cérium est de 16,8 ns. On en déduit donc qu'à cette température une très faible fraction de l'énergie diffuse entre les ions Ce^{3+}. Par contre, à 300 K τ_D est de l'ordre de τ_d ; la probabilité de propagation de l'exciton est alors élevée.

L'importance du processus de diffusion dans le mécanisme de transfert peut aussi être étudiée en comparant la longueur moyenne de diffusion à la distance séparant deux ions donneurs ou deux ions accepteurs. La résolution de l'équation de propagation 3.66 a été obtenue en supposant que la distance moyenne de diffusion était inférieure à toutes les autres distances intervenant dans l'étude du phénomène /49/, c'est-à-dire les distances moyennes d et a entre deux ions donneurs et deux ions accepteurs. Ces distances peuvent être reliées à la con-

centration en impuretés par l'expression :

$$l = 2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} N^{-1/3} \qquad 4.32$$

où N désigne le nombre d'ions par centimètre-cube.

Pour l'échantillon $x = 0,60$ et $y = 0,05$, les distances moyennes sont respectivement $d = 7$ Å et $a = 12$ Å. On voit immédiatement qu'à 77°K $\rho \simeq a > d$ et par conséquent la probabilité de diffusion doit être faible. Par contre à 300 K, où $\rho < d < a$, la diffusion joue un rôle prépondérant dans le transfert d'énergie.

Les calculs précédents ont été repris dans le cas des échantillons contenant 20 et 5 % de cérium. On a rassemblé dans le tableau 5 les résultats correspondant à l'échantillon contenant 5 % d'ions donneurs.

T(K)	τ_D(ns)	τ_d(ns)	D(cm^2/s)	ρ(Å)
77	5000	16,5	$2,76.10^{-10}$	12
228	190	15,5	$2,14.10^{-8}$	4
300	82	14	$6,7.10^{-8}$	3
520	27	10,4	$2,9.10^{-7}$	2

Tableau 5 : Variation, avec la température, des paramètres de diffusion calculés pour l'échantillon $La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$.

2 - 5. DISCUSSION DES RESULTATS .

Les résultats précédents ont montré que le transfert d'énergie dépendait de deux probabilités de transfert :

1/ La probabilité de transfert direct donneur - accepteur.

2/ La probabilité de transfert donneur - donneur.

La probabilité de transfert donneur - accepteur qui est proportionnelle à $1/R^6$, est maximale lorsque R atteint sa plus faible valeur, c'est à-dire la distance minimale entre deux ions lanthanides dans la maille cristalline, soit 4 Å environ.

La possibilité d'avoir plus d'un ion accepteur à 4 Å d'un ion cérium excité est faible à la concentration en terbium des échantillons sur lesquels on opère (5 %). Dans ces conditions, le deuxième mécanisme joue un rôle essentiel, l'énergie se propageant entre les ions donneurs ; la propagation s'arrête lorsqu'un ion donneur a dans son proche voisinage un ion accepteur à l'état fondamental. On conçoit que pour de tels échantillons la variation de la concentration en donneur influe considérablement sur la probabilité de transfert, et que l'effet de température soit d'autant plus grand que cette concentration est plus élevée (cf. relation 4.27).

On a montré précédemment (4.26) que la constante de diffusion diminue avec la température ; aussi est-il intéressant de calculer le temps mis par l'exciton pour parcourir la distance moyenne d entre deux ions donneurs. Si ce temps est supérieur à la durée de vie τ_{do} du niveau excité de l'ion donneur seul, la probabilité d'émission spontanée doit être grande par rapport à la probabilité de transfert donneur donneur. Dans ces conditions la constante de déclin τ_d de l'émission

du donneur dans le produit mixte doit être proche de τ_{do}. Pour l'échantillon $La_{0,35}\,Ce_{0,60}\,Tb_{0,05}\,PO_4$, le temps de propagation donné par la relation :

$$t = \frac{d^2}{D} \quad , \qquad 4.33$$

vaut $t = 17 . 10^{-6}$ s à 77 K alors que τ_{do} est égal à $18,6 . 10^{-9}$ s. Ainsi il est bien clair qu'à cette température, la diffusion joue un rôle négligeable et que le transfert d'énergie ne peut avoir lieu que par résonance entre un ion Ce^{3+} et l'ion Tb^{3+} le plus proche. On comprend donc que le rendement de transfert mesuré à cette température soit faible ($\eta_T = 15\,\%$), la probabilité de transfert direct étant elle-même faible puisque les ions accepteurs se trouvent à des distances de l'ion donneur supérieures ou égales à la distance critique ($R_o = 4,1$ Å).

Par contre à 300 K, on a $t = 0,39 . 10^{-9}$ s ; le temps mis par l'exciton pour parcourir la distance entre deux ions Ce^{3+} est alors 50 fois plus faible que la durée de vie τ_{do}, la diffusion est très rapide, si bien que la probabilité pour que l'énergie d'excitation atteigne un ion Tb^{3+} est élevée ; aussi obtient-on des rendements quantiques de transfert élevés ($\eta_T = 75\,\%$).

Lorsque la probabilité de transfert direct est forte, la fraction d'énergie directement transférée entre deux ions donneur et accepteur peut être très supérieure à celle qui est diffusée. Dans ces conditions la constante de diffusion ne devrait varier que faiblement avec la concentration en ions donneurs. Ce résultat a été constaté par WATTS et RICHTER /61/ dans l'étude du rendement de transfert entre les ions donneur Yb^{3+} et accepteur H_o^{3+} dans YF_3.

Si comme on vient de le montrer, la diffusion de l'énergie est négligeable à 77 K, la loi de déclin représentée par la relation 3.71

dans laquelle $x = 0$, prend la forme (3.55) relative à une interaction dipolaire électrique directe entre donneurs et accepteurs. A l'aide de cette relation on a obtenu dans le paragraphe 2 - 2 - 2. $\tau_d = 17$ ns, ce résultat correspond à la durée de vie de l'émission du cérium mesurée à 77 K $\tau_d = 16,8$ ns.

Dans le but de confirmer les résultats précédents, on a mesuré la durée de vie de l'émission du cérium dans les composés $La_{0,80-y}Ce_{0,20}Tb_yPO_4$ à la température ambiante et à 77 K pour différentes concentrations en terbium. On a fait figurer sur le tableau 6 dans la première colonne les résultats de nos expériences, et dans la seconde les valeurs calculées à l'aide des relations 3.55 pour la température 77 K et 3.77 pour la température ambiante.

	τ_d mesurée (ns)		τ_d calculée ns)	
y	77 K	300 K	77 K	300 K
0,03	17,5 ± 0,5	12,6 ± 0,5	17,5	11 5
0,05	17,5 ± 0,5	8,8 ± 0,5	17	9
0,07	15,7 ± 0,5	8,8 ± 0,5	16,5	7 7

Tableau 6 : Constantes de temps, mesurées et calculées à partir des relations 3.55 et 3.77 de l'émission de l'ion cérium dans $La_{0,80-y}Ce_{0,20}Tb_yPO_4$.

On remarque sur ce tableau que les résultats obtenus à 77 K sont très cohérents. Il faut toutefois signaler que lorsque la concentration en terbium augmente, les premiers points de la courbe tracée à partir de la

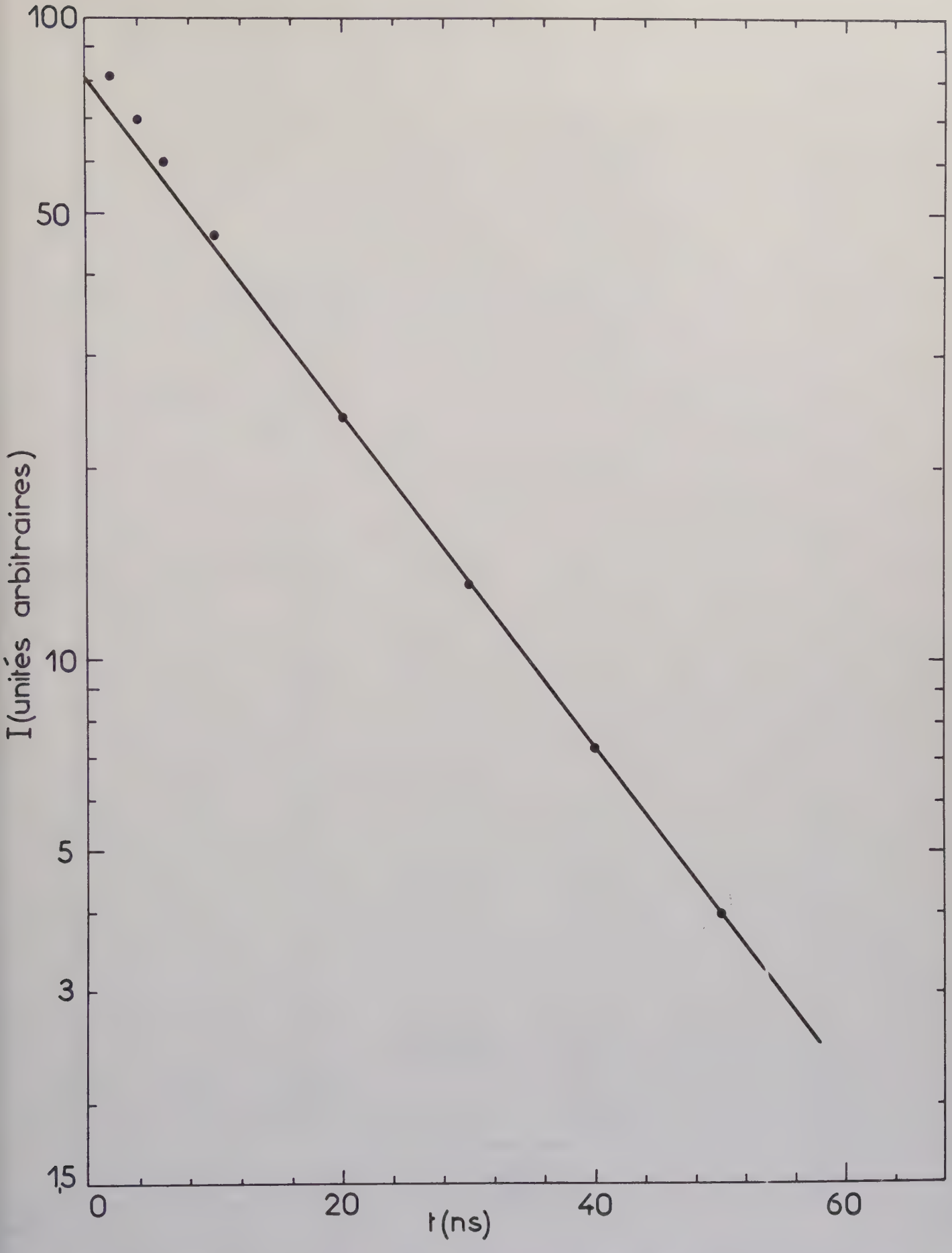


Figure 66 : Fonction de déclin, de l'émission de l'ion Ce^{3+}, tracée à partir de la relation $\Phi = \Phi(o) \exp(-\frac{t}{\tau_{do}}) \exp\left[-\frac{4}{3}\pi N_a R_o^3 \Gamma(1/2)(t/\tau_{do})^{1/2}\right.$

en prenant $R_o = 4,1$ Å et pour les composés contenant 7 % de terbium.

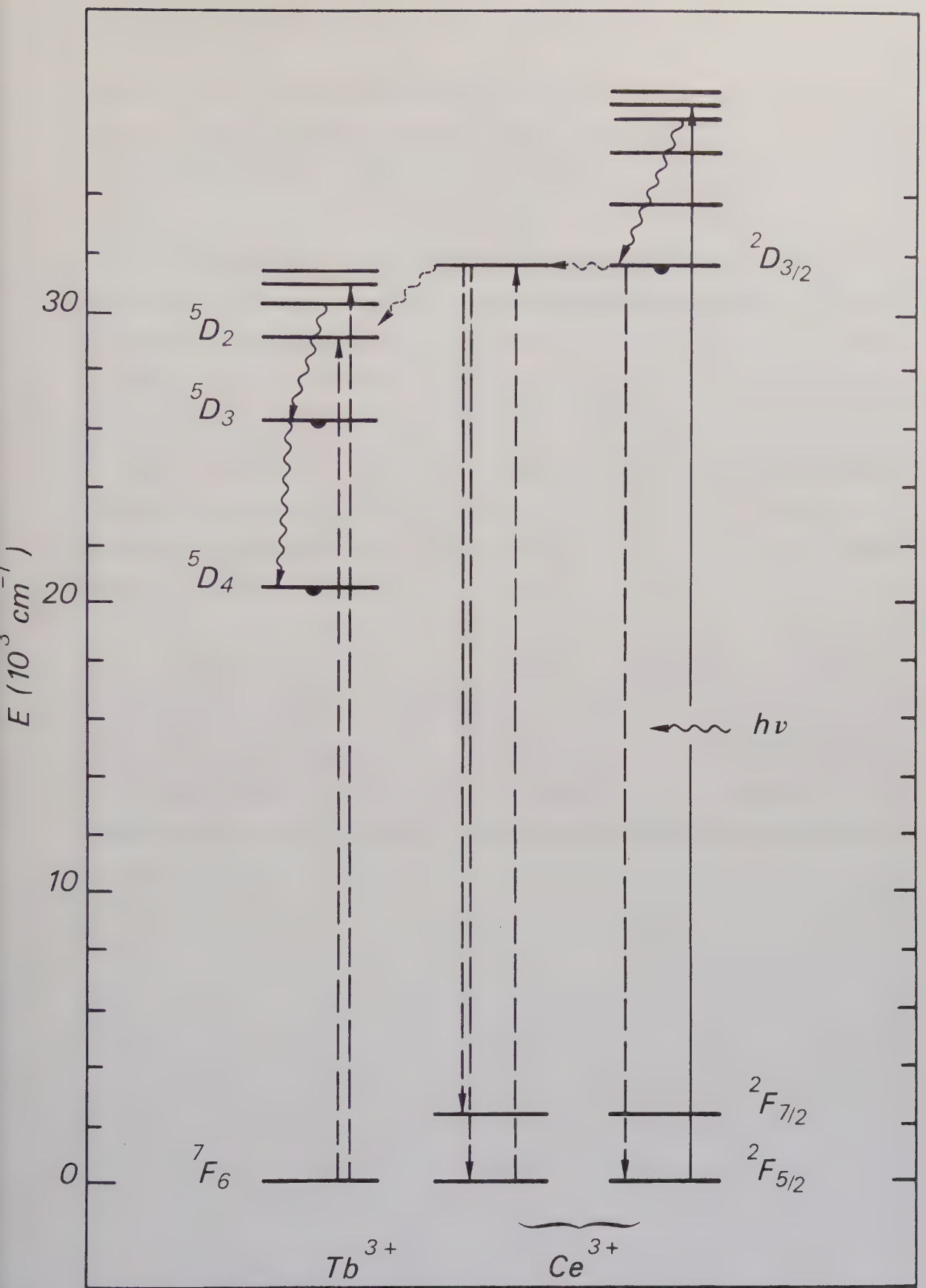


Figure 67 :

Représentation schématique des transitions mises en jeu dans le transfert d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$. La flèche en trait plein représente l'excitation directe de l'ion Ce^{3+}. Les flèches en trait discontinu ondulé correspondent au transfert d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ ou à la diffusion d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$. Les flèches en trait plein ondulé correspondent aux transitions non radiatives et les demi-cercles indiquent les niveaux émetteurs.

relation 3.55 s'écartent de plus en plus de la loi exponentielle représentant la fin du déclin. On a reproduit à titre indicatif sur la figure 66 la courbe tracée à l'aide de l'expression 3.55 pour $N_a = 7\ \%$.

La variation thermique observée pour $(\tau_d^{-1} - \tau_{d_o}^{-1})$ a conduit à une valeur $k_1 \gg k_o$, ce qui a lieu si le moment de transition dipolaire électrique entre les niveaux $|i\rangle$ et $|0\rangle$ est faible. La valeur de $E_1 = 903\ cm^{-1}$ trouvée précédemment (4.31) qui peut paraître élevée en regard de $2132\ cm^{-1}$ séparant les niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ du cérium (2e partie, chapitre 1) est de l'ordre de grandeur de celle trouvée par HOSHINA et KUBONIWA /62/ dans des poudres de borates ($935\ cm^{-1}$ dans $ScBO_3 : Ce^{3+}$, et $890\ cm^{-1}$ dans $LaBO_3 : Ce^{3+}$).

Il faut noter, enfin, que le transfert d'énergie de l'ion Ce^{3+} vers l'ion Tb^{3+} résulte de l'excitation de l'ion Tb^{3+} dans le niveau $^5D_2$, suivie de transitions non radiatives à fortes probabilités vers les niveaux émetteurs $^5D_3$ et $^5D_4$ (figure 67). On a schématisé sur cette figure les transitions participant au processus de transfert entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+}.

RESUME ET CONCLUSION

Notre travail a porté sur l'étude des rendements quantiques de luminescence des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les composés $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ et du transfert d'énergie intervenant entre ces deux ions.

L'exécution de ce travail a nécessité la mise au point de techniques expérimentales délicates notamment pour la mesure des rendements quantiques de luminescence sous excitation ultraviolette de courte longueur d'onde.

L'étude des rendements quantiques a montré que le terbium présente plusieurs bandes d'excitation intenses dans le domaine spectral 1600 - 2200 Å et des bandes plus faibles entre 3300 et 3900 Å, tandis que l'excitation du cérium a lieu principalement entre 2200 et 3000 Å.

On a ensuite comparé les deux méthodes permettant de déterminer le rendement de transfert à partir de la mesure des rapports des intensités ou des durées de vie de l'émission du donneur dans les composés contenant, les uns le donneur seul, les autres le donneur en présence de l'accepteur. Les résultats ont montré que les écarts constatés entre les valeurs fournies par chacune de ces deux méthodes, s'expliquaient par l'existence d'un recouvrement entre les spectres d'absorption des ions donneur et accepteur. On a alors proposé une méthode de calcul dans laquelle on tenait compte de l'absorption simultanée du donneur et de l'accepteur.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude des mécanismes intervenant dans le transfert d'énergie entre les deux

ions. On a notamment cherché à déterminer, dans ce but, l'influence sur le rendement de transfert et sur la forme des courbes de déclin, des différents paramètres tels que la concentration du donneur et la température. Les résultats obtenus ont permis de prouver qu'une interaction directe entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} ne peut pas être le mécanisme prépondérant puisqu'une telle interaction ne dépend pas de la température et de la concentration en ions donneurs. Aussi a-t-on été conduit à envisager l'existence d'un autre processus, à savoir la diffusion de l'énergie entre les ions donneurs suivie d'un transfert direct vers le terbium.

A partir de la variation thermique de la durée de vie de l'émission du cérium dans les échantillons contenant également du terbium, on a pu calculer les différentes grandeurs intervenant dans la diffusion de l'énergie, et montrer qu'à la température ambiante ce dernier mécanisme est prépondérant par rapport au transfert direct. Les valeurs des distances critiques de transfert $Ce^{3+} \longrightarrow Tb^{3+}$ et $Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{3+}$ confirment que la probabilité de propagation de l'énergie entre ions cérium est élevée.

L'influence de la température sur la propagation de l'énergie entre les ions Ce^{3+} a été interprétée en considérant la variation thermique de la population des sous-niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$ du niveau fondamental $^2F_{5/2}$ de l'ion Ce^{3+}. L'exploitation des résultats expérimentaux concernant l'effet de la température sur la durée de vie du cérium a permis de localiser le niveau $|1\rangle$ à 903 cm^{-1} au-dessus du niveau $|0\rangle$, ce qui est compatible avec les résultats de HOSHINA et KUBONIWA.

Des mesures de rendements quantiques effectuées sur les composés mixtes, il ressort que les composés $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ ou

$La_{0,35}Ce_{0,60}Tb_{0,05}PO_4$ ont un rendement quantique élevé entre 1500 et 3000 Å et peuvent donc présenter un intérêt pratique dans la réalisation de convertisseurs d'énergie ultraviolet - visible.

BIBLIOGRAPHIE

1/ Th. FÖRSTER,

Ann. Physik, 2 , 1948 , 55 ;
Z. Naturforsch. 4a , 1949 , 321.

2/ D.L. DEXTER,

J. Chem. Phys., 21, 1953, 836.

3/ M. INOKUTI et F. HIRAYAMA,

J. Chem. Phys., 43 , 1965 , 1978.

4/ F.K. FONG et D.J. DIESTLER,

J. Chem. Phys., 56 , 1972 , 2875.

5/ G. BLASSE et A. BRIL,

J. Chem. Phys., 47 , n°6, 1967 , 1920.

6/ G. BLASSE et A. BRIL,

J. Chem. Phys., 51 , n°8 , 1969 , 3252.

7/ G. BLASSE,

Philips Res. Rep., 24 , 1969 , 131.

8/ R.C. ROPP,

J. Electrochem. Soc., 115 , n°5, 1968, 531.

9/ R.C. ROPP,

J. Electrochem. Soc., 115 , n°8, 1968, 841.

10/ J.P. DENIS,
Thèse de Doctorat d'Université, Université de Paris VI, 20 avril 1972.

11/ J. JANIN, J.C. BOURCET, J.P. JORUS,
J. Phys. Sup., 27, 1966, 2 - 8.

12/ J. JANIN, J.C. BOURCET, J.P. JORUS,
Revue d'Optique, 44, n°8, 1965, 393.

13/ J.C. BOURCET,
Thèse de Doctorat de Spécialité, Lyon 1966.

14/ A. BRIL, H.A. KLASENS,
Philips Res. Rep., 7, 1952, 401.

15/ A. BRIL, W. HOEKSTRA,
Philips Res. Rep., 16, 1961, 356.

16/ M.F. HENRIOT,
Thèse de Doctorat de Spécialité, Lyon 1965.

17/ G. DEJARDIN, R. FALGON, J. JANIN, M.F. RAFFIN,
Revue d'Optique, 44, 1965, 161.

18/ G. DEJARDIN, E. SCHWEGLER,
Revue d'Optique, 13, 1934, 313.

19/ K. WATANABE, E.C.Y. INN,
J.O.S.A., 43, 1953, 32.

20/ N. KRISTIANPOLLER, D.B. DUTTON,
Appl. Opt., 3, 1966, 287.

21/ N. KRISTIANPOLLER, R.A. KNAPP,
Appl. Opt., 3 , 1964 , 915.

22/ R.A. KNAPP, A. SMITH,
Appl. Opt., 3 , 1964 , 637.

23/ J.A.R. SAMSON,
J.O.S.A., 54 , 1964 , 6 - 15.

24/ R. ALLISON, J. BURNS, A. TUZZOLINO,
J.O.S.A., 54 , 1964 , 1381.

25/ H. INOKUTI, Y. HARADA, T. KONDOW,
J.O.S.A., 54 , 1964 , 842.

26/ W.A. RENSE,
Japanese J. of Appl. Phys., 4 suppl., 1965 , 540.

27/ E.C. BRUNER, JR.
J.O.S.A., 59 , 2 , 1969, 204.

28/ M. GUIDONI, J. JANIN,
Nouv. Rev. Opt., 4 , n°2 , 1973 , 87.

29/ M. GUIDONI,
Thèse de Docteur Ingénieur (à paraître).

30/ Z. BAY,
Phys. Rev., 77 , 1950 , 419.

31/ M. BIRK, G. GOLDRING, Y. WOLFSON,
Phys. Rev., 116 , 1959 , 730.

32/ T.A. KRÖGER et J. BAKKER,
Physica, 8 , 1941 , 628.

33/ S.P. KELLER et G.D. PETTIT,
J. Chem. Phys., 30 , 1959 , 434.

34/ J.C. BOURCET, J. GRAFMEYER et J. JANIN,
Proceedings of the 9th Rare-Earth Research Conference,
Blacsburg, Virginia, octobre 1971.

35/ J.C. BOURCET, J.P. DENIS, J. JANIN et J.A. LORIERS,
Proceedings of the 10th Rare-Earth Research Conference,
Carefree, Arizona, avril 1973.

36/ N.E. LUSHCHICK et I.A. MERILOO,
Bul. Acad. Sci. URSS - Phys. Ser., 30 , 1966 , 1582.

37/ K.S. THOMAS, S. SINGH, G.H. DIEKE,
J. Chem. Phys., 38 , 1963 , 2180.

38/ G.H. DIEKE, H.M. CROSSWHITE,
Applied Optics, 2 , n°7 , 1963 , 675.

39/ G.H. DIEKE,
Spectra and Energy levels of Rare-Earth ions in crystals -
John Wiley & Sons Inc., 1968.

40/ T. HOSHINA,
Japanese J. Appl. Phys., 6 , 1967 , 1203.

41/ J.C. BOURCET, F.K. FONG,
J. Chem. Phys., 60 , 1974 , 34.

42/ M.V. HOFFMAN,
J. Electrochem. Soc., 118 , n°9, 1971 , 1508.

43/ D. CURIE,
Luminescence cristalline - Dunod éd. Paris, 1960.

44/ F. PERRIN,
Comptes-Rendus Acad. Sci. Paris, 178 , 1924 , 1978.

45/ W.B. GRANDRUD et H.W. MOOS,
J. Chem. Phys., 49 , 1968 , 2170.

46/ K.B. EISENTHAL et S. SIEGEL,
J. Chem. Phys., 41, 1964 , 652.

47/ Kh.S. BAGDASARYAN et A.L. MULER,
Optics and Spectrosc., 18 , 1965 , 558.

48/ J. FEITELSON,
J. Chem. Phys., 44 , 1966 , 1497.

49/ P.G. DE GENNES,
J. Phys. Chem. Solids, 7 , 1958 , 345.

50/ M. YOKOTA et O. TANIMOTO,
J. Phys. Soc. Japan, 22 , 1967 , 779.

51/ L.G. VAN UITERT,
J. Chem. Phys., 44 , 1966 , 3514.

52/ R. REISFELD, E. GREENBERG, R. VELAPOLDI et B. BARNETT,
J. Chem. Phys., 56 , 1972 , 1698.

53/ B.M. ANTIPENKO, I.M. BATAEV, V.L. ERMOLAEV,
E.I. LYUBIMOV et T.A. PRIVALOVA,
Opt. Spectrosc., 29 , 1970 , 177.

54/ V.T. CARNALL, P.P. FIELDS et K. RAJNAK,
J. Chem. Phys., 49 , n°10 , 1968 , 4412.

55/ B.R. JUDD,
Phys. Rev., 127 , 1962 , 750.

56/ G.S. OFELT,
J. Chem. Phys., 37 , 1962 , 511.

57/ S. KUBONIWA et T. HOSHINA,
J. Phys. Soc. Japan, 32 , 1972 , 1059.

58/ KAN FU - HSI, JEUNG CHUNG - HUNG et CHAI YING - SHIH,
Scienta Sinica, 14 , 1965 , 1159.

59/ J.L. RYAN et C.K. JØRGENSEN,
J. Phys. Chem., 70 , 1966 , 2845.

60/ M.J. WEBER,
Phys. Rev., B4 , 1971 , 2933.

61/ R.K. WATTS et H.J. RICHTER,
Phys. Rev., B6 , 1972 , 1584.

62/ T. HOSHINA et S. KUBONIWA,
J. Phys. Soc. Japan, 32 , n°3 , 1972 , 771.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : Méthodes de mesure des rendements quantiques de luminescence. 3

1 - 1. Echantillons étudiés 5

1 - 2. Dispositifs expérimentaux 6

DEUXIEME PARTIE : Résultats expérimentaux 43

CHAPITRE 1. Spectres d'émission 45

1 - 1. Spectre d'émission de l'ion Ce^{3+} 45

1 - 2. Spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} 66

CHAPITRE 2. Etude des rendements quantiques de luminescence 101

2 - 1. Rendements quantiques de luminescence des composés $La_{1-x}Ce_xPO_4$ 101

2 - 2. Rendements quantiques de luminescence des composés $La_{1-y}Tb_yPO_4$ 113

2 - 3. Rendements quantiques de luminescence des composés $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ 116

2 - 4. Discussion des résultats 137

CHAPITRE 3. Etude des durées de vie des états excités des ions Ce^{3+} et Tb^{3+}. 149

3 - 1. Etude du déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$ 149

3 - 2. Etude du déclin de l'émission de l'ion Tb^{3+} dans $La_{1-y}Tb_yPO_4$ 156

3 - 3. Etude des lois de déclin des émissions des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les composés mixtes 156

3 - 4. Conclusion. 171

TROISIEME PARTIE : Rappels théoriques sur les interactions multipolaires entre deux ions 173

INTRODUCTION 174

CHAPITRE 1. Interactions dipolaires et quadripolaires électriques Théorie de DEXTER. 181

1 - 1. Hamiltonien d'interaction 181

1 - 2. Probabilité de transfert : théorie de DEXTER 184

CHAPITRE 2. Influence du transfert d'énergie sur la forme de la courbe de déclin de l'émission du donneur 193

2 - 1. Introduction 193

2 - 2. Loi du déclin de l'émission de l'ion donneur dans l'hypothèse d'une interaction multipolaire 195

2 - 3. Influence, sur le déclin de l'émission de l'ion donneur, d'un transfert par échange électronique 198

2 - 4. Formes des courbes de déclin de l'émission de l'ion donneur dans l'hypothèse d'une diffusion de l'énergie entre ions donneurs 200

2 - 5. Conclusion. 205

QUATRIEME PARTIE : Mécanismes intervenant dans le transfert d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 207

INTRODUCTION 209

CHAPITRE 1. Détermination des rendements quantiques de transfert 211

1 - 1. Introduction 211

1 - 2. Détermination du rendement de transfert à la température ambiante 211

1 - 3. Variation, avec la température, du rendement quantique de transfert 220

1 - 4. Conclusion. 227

CHAPITRE 2. Etude des mécanismes intervenant dans le transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} 229

2 - 1. Introduction 229

2 - 2. Paramètres intervenant dans le transfert direct $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 230

2 - 3. Transfert d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 243

2 - 4. Etude de l'effet de la température sur la diffusion de l'énergie 246

2 - 5. Discussion des résultats 256

RESUME ET CONCLUSION 265

BIBLIOGRAPHIE 269

Vu.
es membres du jury :

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de Physique

R. UZAN.

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 26 juin 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN